This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

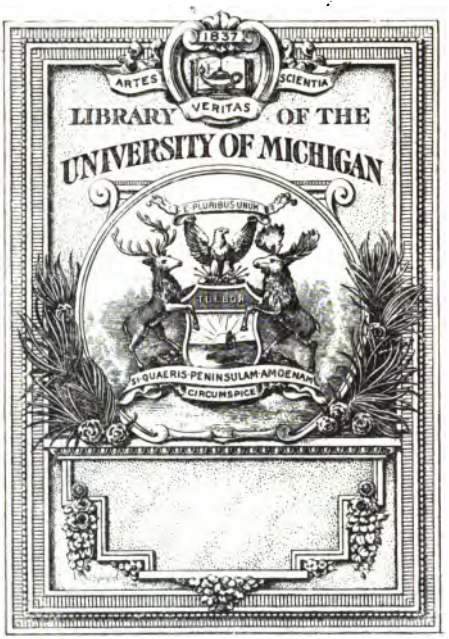
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

RS
42
.F6

Digitized by Google



Digitized by Google

RS
421
.F65

Digitized by Google

Digitized by Google

15-25-9

PHARMACEUTISCHE CHEMIE

VON

F. A. FLÜCKIGER.

ERSTER THEIL.

BERLIN, 1879.

VERLAG VON RUDOLPH GAERTNER.

Digitized by Google

Das Uebersetzungs-Recht in fremde Sprachen vorbehalten.

Digitized by Google

UEBERSICHT DES INHALTS.

I. Nichtmetallische Elemente.

§ 1. Chlor 1
§ 2. Brom 4
§ 3. Jod 7
§ 4. Schwefel 13
§ 5. Sublimirter Schwefel. Gereinigter Schwefel . 15
§ 6. Gefällter Schwefel . . 17
§ 7. Phosphor 19

II. Metalle.

§ 8. Silber 23
§ 9. Gold 26
§ 10. Quecksilber 27
§ 11. Wismut 29
§ 12. Eisenpulver 31
§ 13. Reducirtes Eisen . . 32

III. Binäre Verbindungen nichtmetallischer Elemente (mit Ausschluss von Säuren und Kohlenwasserstoffen).

§ 14. Wasser 35
§ 15. Jodschwefel 39
§ 16. Schwefelkohlenstoff . 39

IV. Cyangruppe.

§ 17. Bittermandelwasser . 43
§ 18. Kirschlorbeerwasser . 49
§ 19. Ferrocyankalium . . 51
§ 20. Ferrocyanzink. Cyanzink 56
§ 21. 22. Senföl 58
§ 23. Löffelkrautöl . . . 66

V. Vom Methan (Sumpfgas) abstammende Kohlenwasserstoffe.

§ 24. Petroleumäther. Benzin. Petroleum . . 67
§ 25. Paraffin 69

VI. Alcoholgruppe.

§ 26. 27. 28. Weingeist . . 71
§ 29. Aether 83
§ 30. Essigsäureäthylester . 89
§ 31. Salpetrigsäure-Aethylester 93
§ 32. Salpetrigsäure - Amylester. — Fruchtäther . 95
§ 33. Aethylchlorür . . . 96
§ 34. Aethylendichlorür . . 98
§ 35. Aethylidendichlorür . 100
§ 36. 37. Chloroform . . . 101
§ 38. Bromoform. Jodoform 107
§ 39. Chloralhydrat. Bromalhydrat 109
§ 40. Glycerin. Glycerinsalbe 115

VII. Nichtaromatische organische Säuren.

§ 41. Ameisensäure. Ameisengeist 122
§ 42. Essigsäure 125
§ 43. Verdünnte Essigsäure. Essig 128
§ 44. Holzessig 133
§ 45. Holztheer. Theerwasser. Schiffspech. Wacholderholztheer, Kadeöl . 135
§ 46. Baldriansäure . . . 137
§ 47. Bernsteinsäure . . . 142
§ 48. Aepfelsäure 146
§ 49. 50. Weinsäure . . . 149
§ 51. 52. Citronsäure . . . 156
§ 53. Milchsäure 161
§ 54. Santonin 165
§ 55. Santoninsaur. Natrium 168

VIII. Fett, Seife, Wachs.

§ 56. Uebersicht 171
§ 57. Mandelöl 174
§ 58. Olivenöl 177
§ 59. Schweineschmalz. Talg 179
§ 60. Cacaotalg 180
§ 61. Cocostalg 181
§ 62. Japantalg. Chinesisch. Wachs 182
§ 63. Leberthran 183
§ 64. Muscatbutter. — Lorbeeröl 186
§ 65. Leinöl. Mohnöl . . 188
§ 66. Ricinusöl 191
§ 67. Crotonöl 194
§ 68. Seife 197
§ 69. Medicinische Seife . . 199
§ 70. Oelseife. Hausseife . 202
§ 71. Kaliseife 203

Digitized by Google

§ 72. Liniment 205
§ 73. Bleipflaster 206
§ 74. Braunes Pflaster. Bleiweisspflaster. Andere Pflaster 209
§ 75. Wachs 211
§ 76. Prüfung des Wachses 214
§ 77. Walrat 217

IX. Kohlenhydrate.

§ 78. Uebersicht 220
§ 79. Traubenzucker . . . 222
§ 80. Laevulose 227
§ 81. Honig 228
§ 82. Rohrzucker. Syrup . 231
§ 83. Milchzucker 238
§ 84. Arabin 241
§ 85. 86. Stärkemehl. . . 247
§ 87. Arrowroot-Stärke. — Weizenstärke . . . 252
§ 88. Dextrin 253
§ 89. Schiessbaumwolle . . 256
§ 90. Collodium. 257

X. Gruppe der Harze.

§ 91. Jalapenharz 259
§ 92. Scammoniaharz. . . 262
§ 93. Gutta percha . . . 264
§ 94. Kautschuk 266
§ 95. Terpenthin 268
§ 96. Lärchenterpenthin . . 270
§ 97. Fichtenharz 270
§ 98. Colophonium . . . 272
§ 99. Bernstein 275
§ 100. Drachenblut . . . 278
§ 101. Guaiakharz. . . . 279

XI. Gruppe des Benzols.

§ 102. Benzol 281
§ 103. 104. Phenol. Phenolnatrium 285
§ 105. Kreosot 290
§ 106. 107. Benzoësäure . 292
§ 108. Salicylsäure . . . 297
§ 109. Gerbsäure 302

XII. Aetherische Oele.

§ 110—113. Uebersicht . . 306
§ 114. Terpenthinöl . . . 318
§ 115. Wacholderöl. Sabinaöl. Bernsteinöl . . 323
§ 116. Neroliöl. Pomeranzenschalenöl 324
§ 117. Limonenöl 325
§ 118. Bergamottöl . . . 326
§ 119. Rosmarinöl. Camillenöl 328
§ 120. Rosenöl 329
§ 121. Baldrianöl 331
§ 122. Anisöl. Sternanisöl. Fenchelöl 332
§ 123. Nelkenöl 335
§ 124. Zimmtöl. Cassiaöl . 337
§ 125. Thymianöl 339
§ 126. Kümmelöl 343
§ 127. Krauseminzöl . . . 346
§ 128. Pfefferminzöl . . . 347
§ 129. Cajuputöl 349
§ 130. Calmusöl 352
§ 131. Lavendelöl. Macisöl. Majoranöl 352
§ 132—134. Campher . . 354

XIII. Gruppe der Alcaloïde.

§ 135. 136. Uebersicht . . 361
§ 137—139. Morphin. . . 367
§ 140. Morphinsalze . . . 378
§ 141. Codeïn 381
§ 142. Strychnin 384
§ 143. Strychninnitrat . . 389
§ 144. Brucin 391
§ 145. Veratrin 393
§ 146. Atropin 397
§ 147. Atropinsulfat . . . 402
§ 148. Aconitin. 403
§ 149. 150. Chinin . . . 406
§ 151. Bestimmung des Chinins 413
§ 152. 153. Neutrales Chininsulfat. 415
§ 154. Saures Chininsulfat . 420
§ 155. Chininhydrochlorat . 422
§ 156. Chininvalerianat . . 424
§ 157. Chinintannat . . . 425
§ 158. Chininhaltiges Eisencitrat. 426
§ 159. Chinoïdin 427
§ 160. 161. Cinchonin . . 430
§ 162. Cinchoninsulfat . . 435
§ 163—165. Coniin. . . . 436
§ 166. 167. Coffeïn . . . 443
§ 168. Aetherisches Thieröl 448

Digitized by Google

I. NICHTMETALLISCHE ELEMENTE.

§ 1. CHLOR.

Das Chlorgas wird, wo es rasch und in grösserer Menge, z. B. zum Desinficiren, in Anwendung kommen soll, durch zwei verschiedene Reactionen entwickelt als sogenannte Chlorräucherung:

A. Fumigatio chlori fortior. Ein Gemenge von 1 Th. Braunstein und 1 Th. Kochsalz wird übergossen mit 2 Th. roher, vorher mit 1 Th. Wasser verdünnter Schwefelsäure. Die beiden letzteren Substanzen wirken zunächst auf einander:

$$\underset{\text{Saures schwefelsaures Natrium}}{Na\,Cl \cdot SO^4H^2} = \underset{\text{Mononatriumsulfat}}{SO^4NaH} \cdot \underset{\text{Salzsäure}}{HCl},$$

hierauf die daraus hervorgehende Salzsäure auf Braunstein und Schwefelsäure:

$$Mn\,O^2 \cdot 2\,HCl \cdot SO^4H^2 = 2\,OH^2 \cdot SO^4Mn \cdot 2\,Cl$$

Der ganze Chlorgehalt des Kochsalzes wird also frei gemacht. Diese Reactionen erfordern 2 Molecüle NaCl = 117, 3 Molecüle Schwefelsäure = 3 × 107 = 321 (3 × 98 = 294, wenn sie wasserfrei wäre) und 1 Mol. MnO^2 = 87; der Überschuss an letzterem in der obigen Vorschrift ist gerechtfertigt durch die Erwägung, dass der Braunstein gewöhnlich nicht reines Hyperoxyd ist und dass er bei seinem hohen specifischen Gewichte, ungefähr 5, verhältnissmässig wenig Oberfläche bietet. Es ist daher zweckmässig, das Mineral in kleineren Stückchen, nicht gepulvert, anzuwenden.

B. Fumigatio chlori mitior. Chlorkalk wird mit Wasser angerührt und dem Brei Essig zugesetzt, welcher das Chlor frei macht:

$$\underset{\text{Chlorkalk}}{Ca\,OCl^2} \cdot 2\,\underset{\text{Essigsäure}}{C^2H^4O^2} = \underset{\text{Wasser}}{OH^2} \cdot \underset{\text{Calciumacetat.}}{Ca\,2\,(C^2H^3O^2)} \cdot 2\,Cl$$

Das spec. Gewicht des Chlors beträgt 2,45 (Luft = 1,00, Wasserstoff = 0,0693), d. h. 35,5 mal mehr als das des Wasser-

Digitized by Google

stoffes; 1 Liter Chlor wiegt bei 0° und 760 mm Barometerstand $3{,}17$ Gramm.

Die grünlich gelbe Farbe des Chlorgases geht mehr in gelb über, wenn dasselbe zu einer Flüssigkeit von $1{,}33$ sp. Gew. verdichtet wird, wozu ein Druck von 4 Atmosphären bei 15° hinreicht. Flüssiges Chlor wird bei — 90° noch nicht fest und siedet schon bei — 33°. Das Chlor wirkt sehr heftig auf die meisten organischen Stoffe und auf den Organismus selbst.

Wasser von 15° vermag etwas über 2 Raumtheile Chlor aufzunehmen, bei 10° gegen 3. Bei Temperaturen in der Nähe von 0° vereinigt es sich mit Wasser zu gelben Octaëdern: $Cl + 5\,OH^2$, welche in zugeschmolzenen Röhren bis gegen 40° haltbar sind.

Zu innerlicher Darreichung wird eine Auflösung des Gases in Wasser vorräthig gehalten.

Darstellung des Chlorwassers. Man erwärmt rohe Salzsäure gelinde mit kleinen Stückchen Braunstein, lässt das Chlor zum Zwecke der Reinigung von mitgerissener Salzsäure durch wenig Wasser streichen und dann in das damit zu sättigende Wasser gelangen, von welchem das Licht möglichst abgehalten werden muss.

$$Mn\,O^2 \cdot 4\,HCl \text{ geben } 2\,OH^2 \cdot Mn\,Cl^2 \cdot 2\,Cl$$

Die rohe Salzsäure enthält ungefähr 33 pC HCl, das Mol. Gew. des $Mn\,O^2$ ist 87; 4 Mol. $H\,Cl = 146$. An 87 Braunstein werden also 3 mal 146 = 438 Säure erfordert, wenn der erstere reines Manganhyperoxyd ist, was gewöhnlich nicht der Fall sein wird (§ 183), so dass alsdann die Salzsäure entsprechend zu vermindern ist.

Es ist überhaupt zweckmässig, einen Überschuss von Braunstein zu nehmen, um eine gleichmässige Chlorentwickelung zu erhalten und das Abdunsten unzersetzter Salzsäure zu beschränken. Dieses wird am besten erreicht, wenn man nicht gepulverten Braunstein, sondern kleine Stückchen desselben in solcher Menge anwendet, dass sie von der Salzsäure nicht bedeckt werden.

Eigenschaften. Das spec. Gewicht des Wassers erhöht sich durch Sättigung mit Chlor nur auf höchstens $1{,}003$ bei 6°; es bietet alsdann die Farbe und den Geruch des Gases dar und schmeckt (verdünnt) herbe, nicht sauer. Lakmuspapier wird darin entfärbt.

Am Lichte zersetzt es sich allmählich: $2\,Cl \cdot OH^2 = 2\,HCl \cdot O$. Aus nicht genau schliessenden Gefässen dunstet das Chlor rasch ab; kochendes Wasser vermag kein Chlor mehr zurückzuhalten. Quecksilber, welches mit Chlorwasser

Digitized by Google

geschüttelt wird, verbindet sich rasch mit dem Chlor zu Calomel Hg Cl, während die Salzsäure, welche das Chlorwasser enthalten haben konnte, nicht auf Quecksilber wirkt; sie wird nach der Beseitigung des Chlors zunächst durch Lakmuspapier angezeigt.

Die *Aufbewahrung* des Chlorwassers muss in Gefässen geschehen, welche das Licht möglichst abhalten; trotzdem vermindert sich der Chlorgehalt durch Salzsäurebildung allmählich. — Der grossen Verbindungsfähigkeit des Chlors entsprechend, gibt es nur äusserst wenige Medicamente, welche sich zur Mischung mit Chlorwasser eignen.

Prüfung. Durch Chlor werden Eisenoxydulsalze (Ferrosalze) in Ferriverbindungen übergeführt, z. B.:

$$\underset{\text{Eisenvitriol}}{6\,SO^4Fe} \cdot 6\,Cl = 2\,(\underset{\text{Ferrisulfat}}{3\,SO^4Fe^2}) \cdot \underset{\text{Ferrichlorid.}}{Fe^2Cl^6}$$

Ebenso wirkt Kaliumpermanganat, MnO^4K, bei Gegenwart von Säuren oxydirend auf Eisenoxydul, wobei die rothe Färbung der Permanganatlösung zerstört wird. Mit letzterer kann man also prüfen, ob Eisenoxydul in einer Lösung vorhanden ist und hierauf gestützt den Chlorgehalt des Chlorwassers bestimmen.

6 Mol. Eisenvitriol $= 6 \times 278 = 1668$ verlangen zur Oxydation
6 At. Chlor $= 6 \times 35{,}5 = 213$.

Nach der Gleichung $1668 : 213 \quad 3 : 0{,}385$ bedürfen 3 Theile Eisenvitriol zur Oxydation $0{,}383$ Chlor. In einem Chlorwasser, von welchem 100 Theile die Oxydation von 3 Th. Eisenvitriol bewirken, sind also $0{,}383$ Chlor mindestens enthalten. Die Pharmacopöen verlangen meist $0{,}4$ Theile.

Die Anwendung des Eisenvitriols zu diesem Zwecke setzt ein von Oxyd freies Salz voraus (§ 316). Man löst 3 Gr. desselben in 5 Gr. Wasser, setzt ebensoviel verdünnte Schwefelsäure zu und schüttelt diese Auflösung mit 100 cc. Chlorwasser. Wenn letzteres die vorgeschriebene Menge Chlor (oder mehr) enthält, so ist kein Eisenoxydulsalz mehr übrig; fügt man einen Tropfen Chamäleonlösung (Kaliumpermanganat) zu, so bleibt daher die rothe Färbung der letztern. Waren aber die 100 cc. Chlorwasser zu arm an Chlor, um 3 Gr. Eisenvitriol zu oxydiren, so werden wenigstens die ersten Tropfen der einfliessenden Permanganatlösung entfärbt werden, indem ein Theil des Sauerstoffes der Uebermangansäure von Eisenoxydul aufgenommen wird und farbloses Manganoxydulsulfat entsteht:

Digitized by Google

$$10\,(SO^4Fe + 7\,OH^2) \cdot 8\,SO^4H^2 \cdot 2\,MnO^4K$$
Krystallisirter Eisenvitriol

$$= 78\,OH^2\ 5\,(Fe^2{}_3\,SO^4) \cdot 2\,SO^4Mn \cdot SO^4K^2.$$
Ferrisulfat. Manganosulfat. Kaliumsulfat.

Geschichte. Durch Zersetzung der Salzsäure vermittelst Braunstein erhielt SCHEELE 1774 zuerst das Chlor und bezeichnete es als dephlogistisirte Salzsäure. BERTHOLLET (1785) nahm darin Sauerstoff an und nannte es acide oxymuriatique. DAVY stellte 1810 die elementare Natur des Chlors fest und gab ihm seiner Farbe wegen diesen Namen (χλωρός: grün).

§ 2. BROM.

Vorkommen. Darstellung. Im Meerwasser kommt Bromnatrium in geringer Menge vor, reichlicher in manchen Mineralquellen und durch Concentration von Meerwasser oder Salzsolen entstehen noch weit reichhaltigere Mutterlaugen. So enthält infolge der natürlichen Verdunstung zum Beispiel das Wasser des Todten Meeres in Palästina im Liter bis 7 Gr. Brom und aus demselben Grunde sind Steinsalzlager, wie diejenigen von Stassfurt, verhältnissmässig reich an Bromnatrium. Bei der in der Natur vor sich gehenden wie auch bei der künstlichen Concentration der Salzlösungen erfolgt die Abscheidung des Chlornatriums früher, da es zur Lösung $2_{,7}$ Theilen Wasser bedarf, während das Bromnatrium sich in $1_{,3}$ Theile schon löst. Letzteres, sowie das noch reichlicher lösliche Brommagnesium, begleitet von entsprechenden Mengen Chlornatrium, Chlorcalcium und Chlormagnesium, müssen sich daher in den Mutterlaugen („Bittern" der Americaner) anhäufen. Man kann diese dahin bringen, dass sie $^1/_3$ bis $^1/_2$ pC Brom enthalten, worauf sie mit Braunsteinstückchen und Chlorwasserstoffsäure der Destillation aus würfelförmigen Steinkufen unterworfen werden, welche durch Wasserdampf geheizt sind. Das Brom wird durch das Chlor in Freiheit gesetzt und bei richtigem Verhältnisse der Gemengtheile geht anfangs nur Brom über; später mischt sich Chlor bei und zuletzt tritt reines Chlor auf, so dass sich bei gutem Gange der Arbeit Brom auffangen lässt, das nur wenig Chlor enthält. Man verdichtet es in thönernen Kühlröhren, welche nur mässig erkältet sind, so dass daraus bromhaltiges Chlor abdunstet, welches man durch Auflösungen von Bromkalium oder Bromeisen streichen lässt, worauf aus letzteren nur reines Brom weggeführt wird. Das zuerst verdichtete rohe Brom wird aus Glasretorten rectificirt, wobei namentlich auch organische Verbindungen, welche gewöhnlich auftreten, zurück-

Digitized by Google

gehalten werden können, da sie schwerer flüchtig zu sein pflegen als das Brom selbst.

Kommt es darauf an, vollkommen reines Brom zu gewinnen, so wird es in Natronlauge aufgefangen und dadurch ein Gemenge von Bromnatrium und Natriumbromat erhalten; letzteres zerfällt beim Glühen in Sauerstoff und Bromür: $NaBrO_3$ gibt $3O$ und $NaBr$; organische Stoffe werden hierbei zerstört. Aus dem reinen Bromnatrium kann das Brom schliesslich vermittelst Braunstein und Schwefelsäure frei gemacht werden:

$$2\,NaBr \cdot MnO^2 \cdot 2\,SO^4H^2 = 2\,OH^2 \cdot MnSO^4 \cdot SO^4Na^2 \cdot 2\,Br$$

Chlorgehalt lässt sich durch Schütteln des Broms mit etwas Bromkalium beseitigen.

Um das Brom leichter transportfähig zu machen, bringt man es mit Eisen und Wasser zusammen; die nur wenig grünlich gefärbte Auflösung von $FeBr^2$ ist, bis zu 70 pC Bromgehalt eingedampft, sogar in Holzgefässen leicht zu versenden. Mit Schwefelsäure und Braunstein lässt sich daraus das Brom frei machen oder man kann aus dem Eisenbromür Bromkalium darstellen.

Production. Die grösste Menge Brom wurde ungefähr seit 1870 in den Salinen des Ohiobeckens und des Kanawha, besonders in Parkersburg, Mason city und Pomeroy, nördlich von der Mündung des Kanawha in den Ohio, gewonnen, weniger am Monongahela und Alleghany in West-Pennsylvanien. 1873 kamen über 170 000 Pfund Brom aus allen diesen Bezirken in den Handel, 1876 nur 50 000 Pfund. Man nimmt dort an, dafs es möglich wäre, Tag für Tag 1000 bis 3000 Pfund Brom darzustellen.

Gegenwärtig liefern die Solenabfälle von Stassfurt grösstentheils, wenn nicht ausschliesslich das Brom des europäischen Marktes, bis 50 000 kg jährlich.

Eigenschaften. Brom ist dünnflüssig, von dunkelrothbrauner Farbe und $2{,}_{199}$ spec. Gew. bei 15°. Gegen — 24° erstarrt es unter beträchtlicher Ausdehnung zur spröden dem Jod ähnlichen Masse; wasserhaltiges Brom gefriert schon bei — 7°. Das Brom siedet bei 58°,6 und verdampft auch rasch bei jeder niedrigern Temperatur. Das spec. Gewicht des gelbrothen Dampfes ist $5{,}_{154}$, d. h. 80 mal höher als das des Wasserstoffes. In Betreff des Geruches, Geschmackes und der zerstörenden Wirkung auf organische Stoffe ist das Brom dem Chlor ähnlich, doch wirkt letzteres energischer.

Das Brom löst sich in 33 Th. Wasser zu einer rothgel-

Digitized by Google

ben Flüssigkeit, worin sich im Sonnenlichte nach und nach HBr bildet; bei 0° entstehen rothe reguläre Octaëder $Br + 5\,OH^2$. Aus dem Bromwasser verdampft das Brom an der Luft sehr bald.

Das Brom ist mischbar mit Aether, Alcohol, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, auch reichlich löslich in concentrirter Bromwasserstoffsäure; es löst ohne Erhitzung nahezu die Hälfte seines Gewichtes an Schwefel auf, wobei sich eine Verbindung nicht bildet. Mit Schwefligsäure-Anhydrid liefert Brom im Sonnenlichte weisse Krystalle: $Br^2\,S_2O^2$, welche mit (wenig) Wasser in Schwefelsäure-Anhydrid und Bromwasserstoffsäure zerfallen: $\mathbf{Br^2\,SO^2 \cdot OH^2 - SO^3 \cdot 2\,HBr.}$

Prüfung. Chlor lässt sich im Brom auffinden, indem man es mit Eisen und Wasser zusammenbringt und die concentrirte Lösung mit Kaliumdichromat und concentrirter Schwefelsäure der Destillation unterwirft, wie bei Bromkalium erwähnt.

Da das Chlor mit dem Brom eine in Wasser lösliche Verbindung liefert, so kann man ersteres durch Schütteln des Broms mit Wasser gröstentheils in dieses überführen. Man hebt die aufschwimmende wässerige Schicht ab, wiederholt diese Behandlung nochmals und mischt die braungelbe Flüssigkeit mit Barytwasser oder löst krystallisirtes Baryumhydroxyd bis zur Entfärbung darin auf. Es scheidet sich Baryumbromat aus, welches man abfiltrirt; die Auflösung wird zur Trockne verdampft. Der Rückstand besteht aus Brombaryum, bromsaurem Baryum und, sofern Chlor zugegen, aus den entsprechenden Chlorverbindungen. Man kocht ihn wiederholt mit absolutem Alcohol aus, wodurch das Brombaryum beseitigt wird, mischt den Rückstand (**a**) mit etwas Stärkemehl und glüht gelinde, um das Bromat und Chlorat in Bromür und Chlorür zu verwandeln, worauf man nochmals mit Weingeist auszieht. Das jetzt bleibende Salz (**b**) kann nur Chlorbaryum sein; man löst es in Wasser, überzeugt sich, dass einerseits Brom und Jod darin fehlen, Silbernitrat jedoch einen reichlichen Niederschlag gibt, welcher in Ammoniumcarbonat, nicht in Salpetersäure leicht löslich ist. Auch kann das Chlorbaryum (**b**), oder schon das Gemenge (**a**) mit Kaliumchromat und Schwefelsäure destillirt werden, um $Cr\,O^2\,Cl^2$ zu erhalten.

Jod wird nachgewiesen, indem man das Brom in Wasser gelöst mit Eisenfeile oder Zinkpulver zusammenbringt, filtrirt, Stärkekleister beifügt und nun allmählich etwas verdünntes Bromwasser zutröpfelt, indem man das Reagensrohr sanft hin und her neigt. Jod würde, durch das Brom in Freiheit gesetzt, die Stärke blau färben, sofern man einen Überschuss an Brom

Digitized by Google

vermeidet. Wird das zu prüfende Brom in Wasser gelöst, so erzeugt äusserst verdünntes Ammoniak bei Gegenwart von Jod einen grünschwarzen Niederschlag von Jodstickstoff; nach Zusatz von concentrirtem Ammoniak enthält die Flüssigkeit neben Bromammonium alsdann auch Jodammonium. Aus letzterem wird durch einige Tropfen Eisenchlorid Jod abgeschieden und durch Schütteln mit Chloroform erkannt, indem es mit violettrother Farbe in letzteres übergeht. Bei den gegenwärtigen Preisverhältnissen wird nicht leicht Jod in Brom vorkommen.

In Stassfurt und wie es scheint auch in dem Ohiobecken in America fehlt das Jod merkwürdigerweise in den Mutterlaugen, welche auf Brom verarbeitet werden, und ist dort überhaupt, wenigstens in Stassfurt, noch nicht getroffen worden

Manche Verunreinigungen mit *organischen Stoffen*, z. B. Bromoform, geben sich zu erkennen, wenn man das Brom mit gleich viel Zinkfeile und 100 Th. Wasser schüttelt. Das Filtrat muss farblos und geruchlos sein, wenn das Brom rein war.

Geschichte. Im Verlaufe von Untersuchungen, welche BALARD, damals Assistent an der Ecole de Pharmacie in Montpellier, ausführte um die Mutterlaugen des Seesalzes nutzbar zu machen, sättigte er eine derartige Flüssigkeit mit Chlor, schüttelte sie mit Aether und erkannte (1826), dass letzterer die braune Färbung, die er hierbei annahm, einem neuen Körper verdanke. Eine Commission der Pariser Academie benannte das neue Element nach dem griechischen Worte βρῶμος, Gestank. (Zweideutig, da βρῶμα Nahrungsmittel heisst!)

Die anfangs sehr untergeordnete Bromproduction hob sich erst seit der Ausbeutung der Stassfurter Mutterlaugen von 1865 an und nach der kurze Zeit darauf erfolgten Entdeckung des Broms in Nordamerica.

§ 3. JOD.

Vorkommen. Im Wasser der offenen Oceane findet sich das Jod wahrscheinlich als jodsaures Natrium, beträgt aber durchschnittlich so wenig, dass 300000 Th. Meereswasser höchstens etwa 1 Th. Jod enthalten, während das Brom ungefähr hundertmal reichlicher vorhanden ist. Merkwürdigerweise eignen sich aber die grossen Meeresalgen oder Tange bei weitem mehr Jod als Brom an, am meisten wohl *Laminaria Cloustoni* Edmonston, L. *flexicaulis* Le Jolis (früher unter dem Namen *Laminaria digitata* Lamouroux zusammengefasst) und *Laminaria saccharina.* 1000 Th. dieser Tange enthalten in trocke-

Digitized by Google

nem Zustande $2,_8$ bis $4,_{15}$ Th. Jod. *Fucus nodosus* L. und *Fucus serratus* L., schon weniger ansehnlich, bieten nur noch $0,_5$ bis $0,_8$ Th. Jod in 1000 Th. Diese Tange heissen in Schottland und Irland ausschliefslich Kelp und dienen allein zur Jodfabrikation, da die kleinen Arten zu geringhaltig sind. An den nordfranzösischen Küsten werden erstere als Goëmon bezeichnet. Unter Varec, ursprünglich wie das deutsche Wort Wrack, von der See an das Land geworfene Trümmer aller Art bedeutend, versteht man dort die von der Brandung an die Küste getriebenen Tange, indessen führt jetzt gewöhnlich die Asche der grossen Meeresalgen die Namen Kelp und Varec.

Jodüre sind in geringer Menge auch verbreitet in Mineralwassern, in Salzsolen, in Salzablagerungen des Meereswassers, wie z. B. im Steinsalze; der Chilisalpeter enthält Natriumjodat. Dass manchen Steinsalzlagern, so z. B. demjenigen von Stassfurt, das Jod fehlt, erklärt sich vermuthlich dadurch, dass die Thätigkeit der Tange bei der Bildung derselben ausgeschlossen war.

Gewinnung. Zur Darstellung des Jods wählt man vorzugsweise die vom Meere selbst an das Land geworfenen Tange, da sie sich reicher an Jod und auch an Kalisalzen erweisen als die geschnittenen. Diese Industrie hat sich daher nur auf der schottischen (und irischen) Westküste und bei Brest und Cherbourg entwickelt, wo häufige Stürme sich grosser Mengen der Algen bemächtigen.

Sie werden in der rohesten Weise verkohlt oder verbrannt, wobei ein guter Theil des Jods verloren geht und die fest zusammengesickerte Asche nicht leicht über $^1/_2$ pC Jod enthält. Dieselbe wird mit heissem Wasser ausgezogen und die Lauge concentrirt, so dass durch Abdampfen und aufeinander folgende Krystallisationen die in grösserer Menge vorhandenen Salze sich abscheiden. Jodnatrium oder Jodkalium, durch das Glühen aus dem Jodsäuresalz entstanden, bleibt in Lösung und häuft sich immer mehr in der Mutterlauge an. Man vermischt dieselbe schliesslich mit $^1/_7$ concentrirter Schwefelsäure, bringt sie mit Braunstein in eine eiserne Blase, die mit bleiernem Deckel und einem bleiernen Ableitungsrohr versehen ist, und sublimirt das Jod in Steingutgefässe, indem es durch den Braunstein in gleicher Art in Freiheit gesetzt wird, wie das Chlor (§ 1 p. 1).

Das Jod wird aus steinernen Retorten umsublimirt, welche durch ein Sandbad erwärmt werden.

Weiterhin lässt sich aus dem Kelp auch etwas Brom ge-

Digitized by Google

winnen, was jedoch gegenwärtig in Schottland nicht mehr lohnend ist.

Statt des Braunsteins und der Schwefelsäure dient auch wohl Eisenchlorid:

$$2\,NaJ \cdot Fe^2Cl^6 = 2\,NaCl \cdot 2\,FeCl^2 \cdot 2\,J$$

Eisenchlorür.

Das Eisenchlorür kann durch Einleiten von Chlor wieder in Chlorid verwandelt und aufs neue benutzt werden.

In Peru und Bolivia wird aus den Mutterlaugen des Chilisalpeters das Jod durch Chlor oder durch salpetrige Säure freigemacht; letztere erhält man an Ort und Stelle durch Glühen des Salpeters mit Kohle:

$$2\,NO^2H \cdot NaJ = OH^2 \cdot NO \cdot NO^2Na \cdot J$$

Stickoxyd Natriumnitrit

Um die Bildung von Chlorjod zu verhindern, muss die Flüssigkeit durch Zusatz von Natriumcarbonat, welches man beim Glühen des Salpeters mit Kohle erhält stets wieder neutralisirt werden. Das im Chilisalpeter enthaltene jodsaure Natrium geht vermuthlich schon während des Auskochens durch die Berührung mit dem Eisen der Auslaugekessel (siehe Natriumnitrat) in Jodnatrium über.

Aus den gleichen Mutterlaugen kann auch das Jod vermittelst Kupfervitriol und Eisenvitriol als Kupferjodür gefällt (siehe bei Jodkalium) und durch Glühen mit Braunstein das Jod abgeschieden werden:

$$Cu^2J^2 \cdot 3\,MnO^2 = 2\,CuO \cdot Mn^3O^4 \cdot 2\,J$$

Manganoxyduloxyd

Letzteres geschieht an Ort und Stelle in Peru und Bolivia oder erst in Europa.

Die Fabrikation des Jods ist in Europa auf einige wenige Fabriken in Glasgow, Brest und Cherbourg beschränkt, welche oftmals grosse Preisänderungen durchzusetzen im Stande sind. 1861 kostete das Kilogramm Jod 15 Mark, 1872 aber 72 Mark. Glasgow liefert jährlich 50 000 bis 60 000 Kilogr., Nordfrankreich 80 000; von den bei Natriumnitrat genannten Sitzen dieser Industrie werden in letzter Zeit jährlich 300 000 Kilogr. Jod auf den Markt gebracht, eine Ausbeute, welche leicht verdreifacht werden könnte.

Eigenschaften. Das Jod sublimirt in grauschwarzen glänzenden Octaëdern des rhombischen Systems, welche mit einem basischen Pinakoid und einem Prisma so verbunden sind, dass infolge des Vorherrschens des erstern die Krystalle Tafelform erhalten. Das spec. Gew. ist $4{,}_{948}$ bei 17°; Schmelzpunkt 114°,

Digitized by Google

Siedepunkt über 200°. Geruch und Geschmack des Jods erinnern an Chlor. Fein vertheiltes Jod ist schwarz, der mässig erhitzte Dampf violett, bei der höchsten in Glas erreichbaren Temperatur blau.

Das Jod löst sich in Flüssigkeiten mit verschiedener Farbe auf; mit Wasser, Aether, Weingeist, Jodkaliumlösung, Antimonchlorür, ätherischen Oelen giebt es *braune*, mit reinem krystallisirbarem Benzol, Toluol, Eisessig *himbeerrothe* Lösungen. Petroleum, Petroleumäther, Petroleumbenzin, Schwefelkohlenstoff, Chloroform nehmen das Jod mit schön *violetter* Farbe auf. Die prachtvoll gefärbte Auflösung in Schwefelkohlenstoff wird bei monatelangem Stehen im Sonnenschein schwärzlich missfarbig.

Der Joddampf wiegt $8{,}_{175}$, d. h. 127 mal mehr als der Wasserstoff.

Mit Wasser bildet das Jod eine braune Lösung, welche nach einer Woche, wenn fleissig umgeschüttelt wurde, in 4 500 Theilen 1 Th. Jod enthält. Lässt man die Flüssigkeit 6 Monate lang mit viel überschüssigem Jod unter häufigem Schütteln im Dunkeln, so nimmt der Gehalt der Auflösung nur wenig zu; in 4 200 Th. derselben findet man dann 1 Th. Jod. Wird der gleiche Versuch so ausgeführt, dass die Flasche möglichst viel im Sonnenschein steht, so enthalten 4000 Th. der Lösung 1 Th. Jod. Lässt man aus dieser letzteren in offener Schale bei 60° bis 80° das Jod abdunsten, so zeigt die Flüssigkeit schwach saure Reaction.

Die etwas reichlichere allmähliche Auflösung des Jods ist begleitet von der Bildung geringer Mengen Jodwasserstoff und Jodsäure. Doch überschreiten diese Reactionen gewisse Grenzen nicht, welche dadurch gezogen zu sein scheinen, dass die beiden genannten Säuren sich gegenseitig zersetzen:

$$5\,HJ \cdot JO^3H = 3\,OH^2 \cdot 6\,J$$

Dampft man einige Liter Jodwasser ein, so erhält man einen sehr geringen Rückstand von Jodsäure. Gesättigtes Jodwasser besitzt einen äusserst geringen Geschmack, ist ohne saure Reaction und wird im Sonnenscheine selbst nach Monaten nur wenig blasser; erhitzt man es in geschlossenem Glasrohre auf 100°, so tritt erst nach 8 Tagen Entfärbung ein. Betrachtet man Jodwasser in hinreichend dicker Schicht durch das Spectroscop, so zeigt sich violett und blau ausgelöscht. Die wässerige braune Jodlösung wird auf Zusatz von Salzsäure, Salmiak, Natriumacetat, Jodnatrium, Jodkalium und mancher anderer reichlich löslicher Salze gelb, nicht durch Salpetersäure; eine geringe Menge Sublimat, Quecksilberoxydulnitrat oder Quecksilberoxyd (siehe die-

Digitized by Google

ses) entfärbt das Jodwasser unter Bildung von Jodwasserstoff und Jodsäure, welche sich zum Theil gegenseitig zersetzen, zum Theil mit dem Quecksilber verbinden. Trotzdem enthält die Flüssigkeit nach einiger Zeit Spuren von Jodsäure, die sich in der bei Quecksilberoxyd angegebenen Art nachweisen lassen. — Wässerige oder weingeistige Lösungen mehrerer Salze vermögen mehr Jod aufzunehmen, als Wasser und Weingeist allein.

Prüfung. Das Jod muss trocken und vollkommen löslich sein in 10 Th. Weingeist von $0{,}834$ sp. G.; es löst sich farblos in Aetznatron nnd Aetzkali (vergl. Kalium jodatum) mit brauner Farbe in gesättigter wässeriger Jodkaliumauflösung.

Mit Wasser und überschüssigem Eisen zusammengebracht, muss das Jod eine grünliche Auflösung von FeJ^2 liefern; da hierbei 2 At. Jod = 254 auf 1 At. Eisen = 56 kommen, so ermöglicht die Wägung des zurückgebliebenen Eisens eine ungefähre Bestimmung des Jods.

Beim Einäschern der Tange kann der in Form von Protein darin enthaltene Stickstoff Cyan bilden und dieses sich mit Jod zu Jodcyan CNJ verbinden, welches sehr leicht in weissen Nadeln sublimirt, die sich dem Jod beimengen können. Das in Wasser leicht lösliche sehr giftige Jodcyan lässt sich mit wenig Wasser dem Jod entziehen und durch Schwefelwasserstoff erkennen:

$$\underset{\text{Jodcyan}}{CNJ} \cdot SH^2 \text{ geben } \underset{\text{Blausäure.}}{S \cdot HJ \cdot CNH}.$$

Die Auflösung des Jodcyans ist schwach bräunlich gefärbt, da sie etwas Jod enthält, und ohne Wirkung auf Lakmuspapier; setzt man ihr ein wenig Schwefelwasserstoffwasser zu, so wird sie dunkelbraun, bei mehr Schwefelwasserstoff weiss durch den ausgeschiedenen Schwefel und sauer durch durch die Jodwasserstoffsäure. Lakmuspapier wird nunmehr durch die Flüssigkeit bleibend geröthet; überschüssiger Schwefelwasserstoff allein bewirkt nur vorübergehende Röthung. In dem Gemisch von Jodcyan und Schwefelwasserstoff ist die Blausäure nachzuweisen, indem man ihm eine verdünnte Auflösung von Eisenvitriol, eine Spur Eisenchlorid und hierauf Aetznatron zusetzt. Nach Übersättigung mit Salzsäure zeigt sich in kurzem ein Niederschlag von Berlinerblau, wenn Jodcyan vorhanden gewesen war.

Die quantitative Bestimmung des Jods führt man aus durch Auflösung desselben in schwefeliger Säure:

$$2J \cdot SO^2 \cdot 2OH^2 = \underset{\text{Schwefelsäure}}{SO^4H^2} \cdot \underset{\text{Jodwasserstoffsäure.}}{2HJ}.$$

Die nachher mit Ammoniak stark übersättigte Flüssigkeit

Digitized by Google

wird mit salpetersaurem Silber versetzt, so lange ein Niederschlag entsteht: $2\,HJ \cdot 2\,NO^3Ag = 2\,NO^3H \cdot 2\,AgJ$. — $2\,J = 254$ müssen also liefern $2\,AgJ = 470$. Das ammoniakalische Filtrat würde beim Uebersättigen mit Salpetersäure einen Niederschlag von Chlorsilber geben, wenn Chlor vorhanden gewesen.

Tinctura jodi.

Auflösung von Jod in 10 Theilen von $0{,}83$ sp. G. Weingeist. 8 Theile Weingeist würden bei Mitteltemperatur genügen; der Überschuss ist zweckmässig, um jedenfalls das Jod in Lösung zu behalten.

Die dunkelbraune Tinctur kann vermittelst schwefeliger Säure auf ihren Jodgehalt geprüft werden, oder nach § 220 mit Natriumhyposulfit:

$$\underset{\text{Natriumhyposulfit}}{2\,(S^2O^3Na^2)} \cdot 2\,J = \underset{\text{Jodnatrium}}{2\,NaJ} \cdot \underset{\text{Natriumtetrathionat.}}{S^4O^6Na^2}$$

Die aus dieser Reaction hervorgehende farblose Lösung (nach Zusatz von Ammoniak und Weingeist) ist in der sogenannten *Tinctura jodi decolorata* enthalten.

Die bezüglichen Vorschriften lassen jedoch nicht ein Molecül Natriumhyposulfit (Natriumthiosulfat) $SO^3SNa^2 + 5\,OH^2 = 248$ auf 1 Atom Jod $= 127$ wirken, sondern gleiche Gewichtstheile; nach obiger Gleichung kann dann nur die Hälfte des Jods mit dem Natriumthiosulfat in Reaction treten.

Die andere Hälfte wirkt auf das weingeistige Ammoniak und bildet damit schwarze Niederschläge von HNJ^2, Dijodamin, und NJ^3, Jodstickstoff, auch wohl $NH^3 + NJ^3$. Diese Verbindungen sind wenig beständig und können durch ihre Zersetzung in trocknem Zustande gefährliche Explosionen veranlassen. Unter Wasser liefern sie sehr bald NH^4J, Jodammonium, welches abgeschiedenes Jod in Lösung erhält, und JO^3NH^4, Ammoniumjodat. Da tetrathionsaures Natrium in Weingeist nicht löslich ist, so wird die fertige Tinctur im wesentlichen aus Jodnatrium und Jodammonium bestehen.

Geschichte. COURTOIS nahm 1812 wahr, dass in den Varec-Mutterlaugen auf Zusatz von Schwefelsäure ein glänzend schwarzes Pulver niedergeschlagen werde, welches in der Wärme einen prächtig violetten Dampf bildete und sich in der Kälte zu Krystallblättchen verdichtete, welche COURTOIS mit Bleiglanz verglich. Er machte DESORMES und CLEMENT mit seiner Entdeckung bekannt und diese Chemiker theilten am 29. November 1813 dem Institut von Frankreich als Resultat ihrer Untersuchung die erste Characteristik des Jods mit, welche

Digitized by Google

sogleich durch GAY-LUSSAC, sowie durch HUMPHRY DAVY vervollständigt wurde. Der Name Jod wurde, (von dem griechischen ἰωδής, veilchenfarbig, abgeleitet) durch GAY-LUSSAC in Vorschlag gebracht. Der Genfer Arzt COINDET führte die Jodtinctur und das Jodkalium 1820—1821, zunächst gegen Kropf, in die medicinische Praxis ein. Bis dahin waren verkohlte Meeresalgen und Badeschwämme zu jenem Zwecke gebraucht worden; STRAUB in Bern hatte 1819 die Vermuthung ausgesprochen, dass sie ihre Wirksamkeit dem Jod verdanken möchten. Die fabrikmässige Gewinnung des Jods wurde 1841 zuerst in Glasgow in Angriff genommen, 1854 gab es dort viele kleine Fabriken, 1877 nur noch 3 grosse.

§ 4. SCHWEFEL.

Vorkommen. Der Schwefel ist eines der wenigen in elementarem Zustande in der Natur vorhandenen Nichtmetalle. Besonders reichlich findet er sich in Gegenden, welche in früheren geologischen Zeiträumen oder in der Gegenwart Schauplatz vulcanischer Thätigkeit sind oder waren. Letztere ist sehr gewöhnlich begleitet von Gasströmen, welche schwefelige Säure oder Schwefelwasserstoff enthalten und manche Schwefelablagerungen mögen durch Einwirkung jener beiden Gase auf einander entstanden sein:

$$SO^2 \cdot 2\,SH^2 \text{ geben } 2\,OH^2 \text{ und } 3\,S.$$

In Schwefelverbindungen sind grosse Mengen Schwefel aufgehäuft, so im Pyrit FeS^2, welcher 53 pC Schwefel enthält, und in andern Kiesen, ferner im Anhydrit, Gyps und Schwerpat. Weniger beträchtlich sind die in Mineralquellen und in der organischen Natur vorhandenen Mengen Schwefel.

In den Rückständen der Sodafabrikation ist eine zwar verhältnissmässig nicht sehr grosse Menge Schwefel enthalten, die aber bei dem riesigen Umfange der Sodaproduction doch ins Gewicht fällt, so dass man begonnen hat, diesen Schwefel wieder nutzbar zu machen, zu „regeneriren".

Auch verschiedene andere Industriezweige nehmen mehr und mehr auf Erhaltung oder Wiederabscheidung des Schwefels Bedacht.

Die grössten Massen Schwefel besitzt Sicilien in zahlreichen wenig zusammenhängenden Lagerstätten, welche in weiches gypshaltiges Süsswassergestein, „Briscale", aus der Tertiärzeit eingebettet sind, ganz besonders in der Gegend von Girgenti, Catania, Licata. Auch die Romagna, Californien und die vulcanischen Gegenden der ostmexicanischen Cordilleren liefern

Digitized by Google

etwas Schwefel, weitaus am meisten, nämlich ungefähr 200 bis 300 Mill. kg jährlich, führt aber Sicilien aus.

Gewinnung. Der Schwefelgehalt des bauwürdigen sicilianischen Briscale schwankt zwischen 20 und 40 pC; unter den 300 im Betriebe stehenden Gruben sind nur 50 von grösserer Bedeutung und mit Maschinen versehen, die übrigen werden bei einer Tiefe, die in der Regel 100 m nicht überschreitet, in rohester Weise bearbeitet. Die Erze werden in runden Vertiefungen in einem aus Gyps gebauten gewölbeartigen Ofen, „Calcarone", ausgeschmolzen, indem man denselben an einem Abhange anlegt, so dass der Boden des Calcarone durch starke Neigung das Abfliessen des Schwefels ermöglicht. Als Brennmaterial dient hauptsächlich der Schwefel selbst, wobei die durch Verbrennung eines Theiles desselben entwickelte Wärme zur Ausschmelzung von 4 Theilen genügen sollte. In Wirklichkeit geht aber weit mehr Schwefel durch Verdampfung verloren, besonders wenn die Erze nicht trocken in die Calcaroni gelangen. Der flüssige Schwefel, Olio, wird abgelassen, indem man den Gypsmantel mit dem Spiedo, einem zugespitzten Eisenstabe, da und dort durchsticht, und in feucht gehaltenen pyramidenförmigen Gefässen (gavite) aus Pappelholz aufgefangen.

Die Reinigung des Rohschwefels geschieht fast nur in Marseille durch Destillation desselben aus eisernen Retorten. Man stellt dort *Stangenschwefel* und sublimirten Schwefel, *Schwefelblumen*, dar. Letztere bilden sich, wenn Schwefeldampf in einen weiten aus Backsteinen gebauten Raum geführt wird, dessen Temperatur unterhalb 110° bleibt. Die Stangen erhält man durch Eingiessen des geschmolzenen Schwefels in hölzerne befeuchtete Formen.

Eigenschaften. Der feste Schwefel zeigt sich entweder 1) *amorph* oder krystallisirt, und zwar 2) in Formen des *rhombischen* Krystallsystems, oder 3) in solchen des *monoklinischen* Systems. Ferner ist der Schwefel fähig, nach der Schmelzung längere Zeit in gewöhnlicher Temperatur in weichem, fadenziehendem Zustande zu verharren; in dieser Modification ist er entweder 4) unter Temperaturerniedrigung *löslich* in Schwefelkohlenstoff oder 5) in demselben nicht löslich. In der Natur oder aus seiner Auflösung in Schwefelkohlenstoff krystallisirt erweist sich der Schwefel als der Modification 2. angehörig, in welche die andern allmählich zurückzugehen geneigt sind. Das specifische Gewicht dieser beständigsten Form des Schwefels ist nahezu 2, das der andern etwas geringer. Bei den allerniedrigsten Temperaturen, z. B. — 50°, scheint der Schwefel seine Farbe einzubüssen, und umgekehrt wird er bei der Schmelzung und Verdampfung dunkler.

Digitized by Google

Amorpher Schwefel wird durch Zersetzung von in Wasser gelösten Schwefelmetallen erhalten; er ist ebenfalls durch blasse Farbe auffallend. *Monoklinischer* Schwefel lässt sich erhalten, wenn der rhombische während einiger Zeit auf 100° bis 114° erwärmt oder geschmolzen und langsam abgekühlt wird. Aus siedenden Lösungen in Alcohol, Benzol, Terpenthinöl oder Schwefelammonium rasch auskrystallisirender Schwefel nimmt monoklinische Formen an; ebenso wenn zu übersättigten Lösungen von Schwefel in Benzol oder Toluol monoklinische Schwefelkrystalle gebracht werden. Rhombische Krystalle veranlassen Ausscheidung von rhombischen Krystallen.

Das specifische Gewicht der monoklinischen Schwefelmodification ist 1,96; sie geht unter Temperaturerhöhung in die rhombische Form über.

Der Schwefel schmilzt bei 115° zu einer durchsichtigen, ziemlich beweglichen Flüssigkeit, welche bei 220° bis 250° sehr dickflüssig und fast undurchsichtig, bei 300° tief braunroth wird. Bevor er den Siedepunkt, 448°, völlig erreicht, wird er wieder etwas beweglicher, aber nicht so dünnflüssig, wie bei etwa 120°. Giesst man diesen hoch erhitzten Schwefel in kaltes Wasser, so bleibt er tagelang *weich* und elastisch und ist zu etwa einem Drittel in die Modification 5. übergegangen, welche durch *Schwefelkohlenstoff nicht aufgelöst* wird.

Der rothgelbe Dampf des Schwefels besitzt einen schwachen eigenthümlichen Geruch. Bei ungefähr 500° wiegt 1 Volum desselben 96 mal soviel als 1 Volum Wasserstoff, bei 800° aber zerfällt dieses Dampfmolecül; denn bei dieser Temperatur wiegt 1 Vol. Schwefeldampf nur noch 32 mal mehr als 1 Vol. Wasserstoff.

Gewöhnlicher rhombischer Schwefel löst sich bei mittlerer Temperatur in 3 Th. Schwefelkohlenstoff; beim Siedepunkte des letztern genügen $1^1/_2$ Th. desselben. Längere Zeit in geschlossener Röhre dem Sonnenlichte ausgesetzte Auflösung des Schwefels in Schwefelkohlenstoff lässt allmählich einen Theil des Schwefels in die Modification 5. übergehen.

§ 5. SUBLIMIRTER SCHWEFEL.

Der rasch abgekühlte Dampf schlägt sich zunächst in der Modification 5. nieder, geht aber, indem er krystallinisch wird, sehr bald, doch nicht vollständig in die Form 2. über. Ausser dem erstern, in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Antheile enthält der sublimirte Schwefel immer Spuren von Kohle, Schwefelsäure und einer der Polythionsäuren, vermuthlich Thioschwefelsäure. Die Kohle setzt sich ab, wenn Schwefelblumen (Sulfur

Digitized by Google

sublimatum) in geschlossenem Rohre in heissem Ammoniak gelöst werden. Die muthmassliche Thioschwefelsäure (unterschwefelige Säure) lässt sich durch Wasser oder sehr verdünntes Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur ausziehen.

Prüfung. Selen und Arsen, welche in der Natur den Schwefel oft begleiten, werden durch die oben geschilderte Gewinnungsart desselben nicht immer beseitigt.

Selen siedet erst bei nahezu 700° und auch die Verbindungen von Selen und Schwefel sind schwer flüchtig, so dass selenhaltige Schwefelblumen nicht leicht vorkommen. Aus solchen wäre das Selen vermittelst neutraler gesättigter Auflösung von schwefligsaurem Kali auszuziehen; das Filtrat enthält dann SO^3SeK^2, Selenosulfat, und lässt auf Zusatz von Säuren alles Selen als rothe Flocken fallen. Nach dem Trocknen erhitzt, gibt das Selen dunkelgelben nach Rettig riechenden Dampf, der bei Luftzutritt farblose lange Krystallnadeln von Selenigsäure-Anhydrid SeO^2 liefert.

Ammoniak wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Schwefel, löst aber reichlich Schwefelarsen, welches aus dem Filtrate durch Abdampfen gewonnen und weiterhin nachgewiesen werden kann. Auch arsenige Säure löst sich leicht in Ammoniak, bleibt beim Verdunsten desselben zurück und ist nach § 199 zu erkennen.

Gereinigter Schwefel.

12 Theile sublimirten Schwefels werden durch Sieben gleichmässig zertheilt, mit 1 Th. Ammoniak und 8 Th. Wasser zu einem Brei angerieben, welcher nach dreitägiger Digestion auf dem Colatorium mit destillirtem Wasser gewaschen wird, bis dasselbe keine Reaction mehr zeigt. Hierauf wird das Präparat getrocknet und durchgesiebt.

Prüfung. Es darf Lakmus nicht röthen, muss in kochender Aetzlauge ganz löslich sein, an Ammoniak von $0{,}96$ sp. Gew. nichts abgeben, beim Verbrennen nichts hinterlassen, geschmack- und geruchlos sein. — Verdünntes Ammoniak ist nicht im Stande, das Arsen sogleich vollständig auszuziehen; die Prüfung auf Selen und Arsen ist daher in der oben angeführten Weise zu vervollständigen und nöthigenfalls das Waschen mit Ammoniak zu wiederholen.

Die *Aufbewahrung* muss darauf Rücksicht nehmen, dass durch Zutritt von feuchter Luft in dem fein zertheilten Schwefel Säurebildung veranlasst wird.

Digitized by Google

§ 6. GEFÄLLTER SCHWEFEL. SULFUR PRAECIPITATUM.

Wird Schwefel aus den wässerigen Lösungen von Schwefelmetallen durch Säure abgeschieden, so tritt er in amorpher Modification als sogenannte *Schwefelmilch* auf.

Darstellung. Der Wohlfeilheit wegen bedient man sich des Kalkes, statt der Pottasche oder Soda.

Wenn Aetzkalk mit dem sechsfachen Gewichte Wasser gelöscht, dann mit Schwefel und dem 24fachen Gewichte Wasser gekocht wird, so bildet sich hauptsächlich Schwefelcalcium und Calciumthiosulfat, welche beide in Wasser gelöst bleiben:

$$3\,CaO \cdot 12\,S = \underset{\text{Schwefelcalcium}}{2\,CaS^5} \cdot \underset{\text{Calciumthiosulfat}}{S^2O^3Ca}$$

$3\,CaO = 168$, $12\,S = 384$; auf $5{,}6$ Kalk wären anzuwenden $12{,}8$ Schwefel, man wird aber in Wirklichkeit besser thun, das Gewicht des Kalkes auf reichlich 6 Theile zu erhöhen, weil derselbe nicht ganz rein ist, namentlich auch wohl Wasser und Kohlensäure angezogen haben mag. Bei Anwendung von viel überschüssigem Kalke würden, neben Thiosulfat, gelbe säulenförmige Krystalle $5\,CaO,\ CaS^5 + 20\,OH^2$ entstehen, welche sich erst in 400 Theilen kalten Wassers lösen und durch anhaltendes Kochen mit viel Wasser in ihre näheren Bestandtheile zerfallen.

Die Bildung dieses Calciumoxysulfürs erklärt sich, wie folgt:

$$13\,CaO \cdot 12\,S = 2\,(5\,CaO,\ CaS^5) \cdot S^2O^3Ca$$

Nachdem die Auflösung des Schwefels vor sich gegangen, wird die Flüssigkeit abgezogen, der Rückstand nochmals mit kochendem Wasser ausgewaschen und die gesammte Lauge, nöthigenfalls filtrirt, nach dem Erkalten allmählich unter Rühren mit reiner, nicht überschüssiger Salzsäure versetzt:

$$CaS^5 \cdot 2\,HCl = CaCl^2 \cdot SH^2 \cdot 4\,S$$

Ein Überschuss an Säure muss vermieden werden, weil

1. dadurch auch das Calciumthiosulfat zerlegt würde:

$$S^2O^3Ca \cdot 2\,HCl = OH^2 \cdot CaCl^2 \cdot SO^2 \cdot S$$

der hierbei niederfallende Schwefel ist aber weicher als das aus Schwefelcalcium allein erhaltene Präparat und nicht löslich in Schwefelkohlenstoff,

2. weil durch Säureüberschuss auch die Bildung eines schmierigen öligen Wasserstoffschwefels, von noch nicht bestimmter Zusammensetzung, herbeigeführt wird, welcher langsam Schwefelwasserstoff ausgibt.

Digitized by Google

3. War der Schwefel nicht frei von Arsen, so bleibt letzteres in Form des Schwefelsalzes $Ca^3 As^2 S^8$ in Auflösung, so lange die Flüssigkeit alkalisch ist. Durch vorwaltende Salzsäure würde alles Arsen als Schwefelarsen gefällt werden:

$$Ca^3 As^2 S^8 \cdot 6\,H\,Cl = 3\,Ca\,Cl^2 \cdot 3\,SH^2 \cdot 2\,S \cdot As^2 S^3$$

Schwefeleisen, zu dessen Bildung etwaiger Eisengehalt der Salzsäure Veranlassung gäbe, lässt sich dem niedergefallenen ausgewaschenen Schwefel durch Digestion desselben mit verdünnter reiner Salzsäure entziehen. Nach vollständigem Auswaschen wird der Schwefel an einem lauwarmen Orte zum Trocknen ausgebreitet

Von den 12 Atomen Schwefel, welche zur Darstellung der Schwefelmilch genommen werden, gehen 2 in Form von Calciumthiosulfat und 2 als Schwefelwasserstoff verloren; die Ausbeute beträgt also theoretisch $^8/_{12}$ und bleibt in Wirklichkeit noch um 3 bis 6 pC hinter diesem Betrage zurück. Die angeführten Reactionen versinnlichen nur die Hauptzüge des ganzen Vorganges bei der Darstellung der Schwefelmilch; noch andere Processe laufen nebenher, welche einen weitern, allerdings nur kleinen Theil des Schwefels beanspruchen. Derselbe wird zur Bildung von Schwefelwasserstoff, Pentathionsäure $S^5 O^6 H^2$ und wohl noch anderer Sauerstoffsäuren des Schwefels verwendet, auch mag sich anfangs etwas des schwer löslichen schwefligsauren Calciums $S O^3 Ca$ bilden.

Eigenschaften. Das so erhaltene Product ist ein sehr blass gelbliches weiches Pulver ohne Geschmack und von sehr schwachem Geruche, welches sich leicht ballt und an den Gefässen haften bleibt. Unter dem Microscop zeigt es nur rundliche Körnchen, aber keine Spur von Krystallisation. Bei nicht sorgfältiger Aufbewahrung tritt rascher als bei gewöhnlichem sublimirtem Schwefel Säuerung, vermutlich durch Thioschwefelsäure ein.

Die Schwefelmilch geht sowohl durch Auflösung in Schwefelkohlenstoff als auch durch Schmelzung in die rhombisch krystallisirende Form über; in letzterem Falle anfangs in die monoklinische.

Prüfung. Der gefällte Schwefel darf befeuchtetes Lakmuspapier nicht verändern, mit Salzsäure nicht brausen, an dieselbe, an Wasser, oder Ammoniak nichts abgeben, noch beim Verbrennen einen Rückstand hinterlassen. Diese Prüfung ist durch die in § 5 angegebene zu vervollständigen. In Schwefelkohlenstoff muss sich der gefällte Schwefel auflösen oder doch keinen

Digitized by Google

unverbrennlichen Rückstand hinterlassen. In England wird nicht selten gypshaltige Schwefelmilch getroffen.

Geschichte. Der Schwefel diente im höchsten Alterthum neben Weihrauch, Lorberholz und andern Substanzen zum Räuchern, namentlich zur Reinigung im religiösen Sinne. Wegen dieser, z. B. in der Homerischen Zeit ganz besonders dem Schwefel beigelegten Kraft hiess er einfach „das Göttliche" — θεῖον (theion). In Italien, wohin der Schwefel nicht erst eingeführt zu werden brauchte, wurde er mit dem einheimischen Ausdrucke *Sulfur* bezeichnet, der als nicht griechischen Ursprunges, nicht mit ph zu schreiben ist.

Die Schwefelmilch wurde schon im frühern Mittelalter durch die arabischen Alchemisten dargestellt.

§ 7. PHOSPHOR.

Vorkommen. Im Mineralreiche finden sich Calciumphosphate, zum Theil verbunden oder gemengt mit andern Calciumsalzen, vorzüglich als Apatit und Phosphorit stellenweise in grossen Massen. Im Pflanzenreiche sind Phosphate, obwohl nicht in grosser Menge, sehr verbreitet. In den Knochen der höhern Thiere beläuft sich die organische Substanz auf etwa $^1/_3$, der anorganische Antheil besteht zu ungefähr 83 pC aus Calciumphosphat $Ca^3{}_2PO^4$, so dass die weiss gebrannte Knochenasche gegen 20 pC Phosphor enthält.

Darstellung. Die Knochenasche wird mit $^3/_4$ ihres Gewichtes concentrirter Schwefelsäure von $1{,}83$ sp. G. und einer angemessenen Menge Wasser angerührt:

$$Ca^3{}_2PO^4 \cdot 2SO^4H^2 = 2\,CaSO^4 \cdot CaH^4{}_2PO^4.$$

Gyps — saures Calciumphosphat.

Die Flüssigkeit über dem zu Boden sinkenden Gyps enthält das Calciumphosphat in Lösung; letztere wird in bleiernen Pfannen concentrirt bis zu ungefähr $1{,}45$ sp. Gew., mit grobem Sand und Holzkohlenpulver gemischt, in gusseisernen Kesseln getrocknet und das Gemenge in Thonröhren geglüht. Hierbei wird $CaH^4{}_2PO^4$ zunächst verwandelt in Metaphosphat Ca_2PO^3 und Wasser $2OH^2$. In höherer Temperatur wirkt die Kohle reducirend; es entweichen verschiedene brennbare Gase, hauptsächlich Kohlenoxyd CO, der Phosphor destillirt über und wird unter Wasser von ungefähr 50° aufgefangen.

In einfacherer Weise kann den nicht gebrannten Knochen durch Salzsäure das Calciumphosphat entzogen und die Auflösung in gleicher Art wie die aus der Asche durch Schwefelsäure gewonnene verarbeitet werden. Der hierbei in der

Digitized by Google

Form der Knochen zurückbleibende Knorpel dient zur Leimbereitung.

Die in der Natur abgelagerten Calciumphosphate sind bis jetzt noch nicht zur Phosphorgewinnung herbeigezogen worden.

Die Wirkung der Kohle tritt bei Abwesenheit von Kalk gar nicht ein und immerhin vermag dieselbe nur einen Theil der Phosphorsäure zu reduciren, indem $Ca^3{}_2 P O^4$ zurückbleibt. Nach obiger Rechnung enthalten die Knochen 16 bis 20 pC Phosphor, geben aber in Wirklichkeit nur 8 bis 11 pC

Der rohe Phosphor wird in einem gusseisernen Gefässe geschmolzen, dessen Boden durch einen porösen Stein gebildet ist, den man mit einer Schicht Knochenkohle bedeckt. Indem man den Phosphor vermittelst Wasserdampf von 2 Atmosphären Druck durch diese Vorrichtung treibt, wird er entfärbt und schliesslich unter warmem Wasser in Stangen geformt oder auch gekörnt.

Die Fabrikation desselben ist auf zwei Fabriken, eine in der Nähe von Birmingham und eine in Lyon, beschränkt. Nur zu Zündhölzchen allein ist jährlich mindestens 1 Million kg Phosphor erforderlich.

Eigenschaften. Durch langsame Abkühlung des geschmolzenen Phosphors oder durch Auflösung desselben in Schwefelkohlenstoff oder Schwefelphosphor wird er in durchsichtigen farblosen Octaëdern und Rhombendodekaëdern des regulären Systems erhalten. Bei raschem Erstarren wird er glasartig, verliert aber allmählich von aussen her die Durchsichtigkeit.

Der Phosphor riecht eigenthümlich und lässt sich schon von 40° ab in einer nicht auf ihn wirkenden Gasart sublimiren, wobei sich kleine glänzende reguläre Krystalle bilden.

Er schmilzt bei 44° und vermag unter verschiedenen Umständen längere Zeit unterhalb dieser Temperatur in flüssigem Zustande zu verharren; bei Berührung mit festem Phosphor, oder wenn andere feste Körper in dem geschmolzenen Phosphor aneinander gerieben werden, erstarrt er.

Das specifische Gewicht des festen Phosphors ist $1{,}826$ bei 10°; er ist in der Kälte spröde, bei 15° bis 30° von derber Wachsconsistenz, bei 37° wieder leicht zerreiblich. Bei 20° beträgt die Dampfspannung des Phosphors $0{,}11$ mm, bei 100° nicht mehr als $3{,}144$ mm, er siedet bei 290°. Bei 500° ist das specifische Gewicht des Dampfes $= 4{,}135$ (Luft $= 1{,}00$), also 62 mal höher als das des Wasserstoffes; es ändert sich in höherer Temperatur nicht. Der Luft dargeboten, oxydirt sich der Phosphor bei mittlerer Temperatur ohne bedeutende Wärmeentwickelung unter Bildung von Nebeln zu Phosphorigsäure-

Digitized by Google

Hydrat PO^3H^3 und Phosphorigsäure-Anhydrid P^2O^3. Dabei macht sich in hohem Grade der eigenthümliche an Knoblauch erinnernde Geruch des letzteren bemerkbar und im Dunkeln leuchten die Dämpfe. Bei dieser Oxydation des Phosphors tritt auch Ozon auf. Die Flocken des Anhydrids sowohl als das Hydrat der phosphorigen Säure ziehen begierig Wasser an und zerfliessen; ersteres kann sich dabei bis zur Entzündung erhitzen und verbrennt dann zu Phosphorsäure-Anhydrid P^2O^5, welches auch entsteht, wenn Phosphor unter genügendem Zutritt von Sauerstoff auf mindestens 60° erhitzt wird. In reinem Sauerstoffe erfolgt diese Verbrennung mit sehr bedeutender Entwickelung von Licht und Wärme. Wasser, welches lange Zeit in geschlossenem Gefässe mit Phosphor zusammensteht oder damit geschüttelt wird, nimmt dessen Geruch, Geschmack und Giftigkeit an, ohne zunächst sauer zu werden. Obwohl nur äusserst geringe Spuren von Phosphor in das Wasser übergehen, so färbt sich doch Silbernitratlösung, welche man zugibt, braun und lässt schwarze Metallflocken fallen.

In dem Syrup, welcher allmählich entsteht, wenn Phosphor mit Wasser befeuchtet wird, bilden sich phosphorige Säure, Unterphosphorsäure PO^3H^2 und Phosphorsäure. Die Unterphosphorsäure kann durch Natriumacetat als krystallinisches Salz $PO^3NaH + 3\,OH^2$ sogleich ausgefällt werden, da dasselbe in der Kälte 45 Th. Wasser zur Lösung bedarf.

Schwefelkohlenstoff vermag sein zwanzigfaches Gewicht Phosphor zu einer farblosen Flüssigkeit aufzulösen, bei deren Handhabung die *grösste Vorsicht* geboten ist; ein Tropfen, der auf Papier fällt, entzündet sich nach kurzer Zeit. In ätherischen und fetten Oelen löst sich der Phosphor ebenfalls, doch nicht ohne Veränderung. 1 Theil in 80 Th. erwärmten Mandelöles gelöst, ist das (nur bei Bedarf darzustellende) *Oleum phosphoratum* der Pharmacopöen, welches einfacher vermittelst einer Auflösung des Phosphors in Schwefelkohlenstoff bereitet würde.

Dem inneren Kegel einer Wasserstoffflamme ertheilt Phosphordampf oder Phosphorwasserstoff, welche von einem Wasserstoffstrome mitgerissen werden, eine grüne Farbe. Wenn man einen solchen mit Phosphor beladenen Wasserstoffstrom oder Kohlensäurestrom durch eine neutrale Auflösung von salpetersaurem Silber führt oder eine Auflösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff damit schüttelt, so fällt ein schwarzes Gemenge von Silber und Phosphorsilber (Ag^5P?) nieder.

Fein zertheiltes Kupfer, welches man mit einer Auflösung des Phosphors in gleichen Theilen Schwefelkohlenstoff, Aether und absoluten Alcohols schüttelt, bedeckt sich mit schwarzem Phosphorkupfer. Wird dieses oder das oben erwähnte Phos-

Digitized by Google

phorsilber in eine wasserstoffgebende Mischung gebracht, so tritt Phosphorwasserstoff PH^3 auf. Dieses Verfahren dient zur Erkennung kleiner Mengen Phosphor; den Wasserstoff entwickelt man mit Zink und verdünnter Schwefelsäure, oder indem man das Phosphormetall unter Wasser mit Natriumamalgam oder mit Eisen und Zinkfeile zusammenbringt.

Phosphor bei Abschluss von Sauerstoff in geschlossenem Gefässe erhitzt, geht in *rothen Phosphor* über, welcher erst bei 580°, ohne zu verdampfen, Andeutung von Schmelzung und in der amorphen Masse einzelne rubinrothe Krystalle zeigt. Sein spec. Gew. erhöht sich hierbei auf $2{,}3$. In Berührung mit Jod erleidet der Phosphor dieselbe Umwandlung, wenn man z. B. einen Jodsplitter in geschmolzenen Phosphor bringt oder 3 Th. des gewöhnlichen Phosphors in 20 Th. Schwefelkohlenstoff löst, 1 Th. Jod und schliesslich 1 Th. absoluten Alcohol oder Terpenthinöl zufügt; ohne gefährliche Wärmeentwickelung scheidet sich der rothe Phosphor ab. Die gewöhnliche Form, in 6 Th. Schwefelkohlenstoff gelöst und in zugeschmolzener Röhre dem Sonnenscheine ausgesetzt, verwandelt sich in einigen Monaten in rothen Phosphor, der sich fest an die Wandung anlegt. Auch die rothe Kruste, welche nach und nach unter Wasser am Lichte aufbewahrten Phosphor überzieht, gehört der rothen Form an.

Dieser Modification geht der Geruch und die Giftigkeit des gewöhnlichen Phosphors, auch die Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff ab; es gibt überhaupt kein Lösungsmittel für erstere. An der Luft bleibt der rothe unlösliche Phosphor unverändert, mit Brom übergossen oder mit concentrirter Schwefelsäure und Kaliumchromat zusammengerieben, explodirt er nicht, wie der lösliche Phosphor.

Unter Luftabschluss längere Zeit erhizt, kehrt der rothe Phosphor wieder in die ungefärbte Form zurück.

Durch Zusammenschmelzen von Blei und Phosphor in einer Kohlensäure-Atmosphäre lassen sich schwarze glänzende Rhomboëder von *metallisch glänzendem Phosphor* erhalten.

Geschichte. Ein Schuster in Bologna, CASCIOROLO, hatte 1602 bemerkt, dass zwischen Kohlen geglühter Schwerspat leuchtend wurde; das so erhaltene Schwefelbaryum hiess Lapis solaris, Bologneser Leuchtstein oder „Phosphor“. Um 1674 stellte ein sächsischer Beamter Namens BALDUIN durch Glühen von Kalksalpeter den BALDUIN'schen Phosphor dar. Derartige auffallende Präparate veranlassten vielleicht den Kaufmann BRAND in Hamburg in derselben Zeit zu Versuchen mit dem Abdampfungsrückstande des Urins, aus welchem er 1669 den Phosphor darstellte und die Bereitungsweise alsbald einem

Digitized by Google

Dresdener Chemiker KRAFFT verkaufte, welcher durch JOHANN KUNCKEL VON LÖWENSTERN auf BRAND's Entdeckung aufmerksam gemacht worden war. KUNCKEL wusste, dass Urin dazu gedient hatte, und unternahm ebenfalls ähnliche Versuche, deren glückliches Ergebniss er seinem Freunde Prof. KIRCHMAIER in Wittenberg mittheilte. Dieser gab 1676 in einer Dissertation „Noctiluca constans . . . " die erste öffentliche Nachricht von dem Phosphor. SCHEELE lehrte 1771 denselben aus Knochen gewinnen, EMIL KOPP entdeckte 1844 den rothen amorphen, seit 1848 von SCHRÖTTER näher untersuchten Phosphor, dessen Unschädlichkeit DE VRIJ 1851 zuerst wahrnahm. Zur Anfertigung von Reibzündhölzern wurde der Phosphor 1833 zuerst herbeigezogen.

II. METALLE.

§ 8. SILBER.

Vorkommen. Das Silber ist ziemlich verbreitet und kommt stellenweise in Menge vor. Es findet sich gediegen, am häufigsten aber in Bleierzen, besonders im Bleiglanze, Pb S, dessen Silbergehalt bei $^1/_2$ pC schon die Verarbeitung lohnt, meist aber beträchtlich geringer ist. Weit reichhaltiger sind Silberglanz $Ag^2 S$, Rothgültigerz $3 Ag^2 S$, $As^2 S^3$, die Fahlerze und zahlreiche andere Mineralien.

Darstellung. Bei der Darstellung des Bleies lässt sich der Silbergehalt concentriren, so z. B. durch das 1833 von PATTINSON eingeführte Verfahren, welches beim Schmelzen des aus Bleiglanz gewonnenen Bleies einen zuerst erstarrenden krystallinischen und einen länger flüssig bleibenden silberreicheren Antheil liefert. Letzterer wird dem Oxydationsfeuer des Flammenofens ausgesetzt und durch die „*Treibarbeit*" das Blei zu Silberglätte (§ 180) oxydirt. Diese nimmt auch die Oxyde anderer Metalle auf und kann von dem schmelzenden reinen Silber abgeschöpft werden. Eine andere Methode gründet sich auf die Leichtigkeit, mit welcher Zink, das mit silberhaltigem Blei zusammengeschmolzen wird, sich des Silbers bemächtigt und als besondere Schicht über das Blei erhebt. Aus dieser Legirung lässt sich das Zink abdestilliren oder durch Glühen im überhitzten Wasserdampfe oxydiren: $\mathbf{Zn \cdot O H^2 = H^2 \cdot Zn O}$ Das Zinkoxyd wird endlich durch Abschlämmen von dem in lockerer Form abgeschiedenen Silber getrennt.

Digitized by Google

In Mexico und den südamericanischen Cordilleren werden Fahlerze und Rothgültigerze fein gemahlen, mit Wasser angerührt, mit geröstetem Kupferkies, Kochsalz und Quecksilber auf das innigste gemischt. Durch dieses *Amalgamationsverfahren* bildet sich langsam Silberamalgam, woraus das Quecksilber abdestillirt wird. Der Process beruht darauf, dass Eisensulfat und Kupfersulfat, welche durch das Rösten entstanden, in Chloride übergeführt werden:

$$SO^4Cu \cdot 2\,NaCl = SO^4Na^2 \cdot CuCl^2$$

oder $$(SO^4)^3Fe^2 \cdot 6\,NaCl = 3\,SO^4Na^2 \cdot Fe^2Cl^6$$

Durch das Eisenchlorid oder Kupferchlorid wird das Schwefelsilber zerlegt:

$$Ag^2S \cdot Fe^2Cl^6 = \underset{\text{Eisenchlorür}}{2\,FeCl^2} \cdot S \cdot \underset{\text{Chlorsilber}}{2\,AgCl}$$

Das Chlorsilber bleibt im Chlornatrium gelöst und wird schliesslich durch das Quecksilber in flüssiges Silberamalgam verwandelt:

$$AgCl \cdot 2\,NaCl \cdot 2\,Hg = 2\,NaCl \cdot \underset{\text{Quecksilberchlorür}}{HgCl} \cdot \underset{\text{Silberamalgam}}{AgHg}$$

Aus dem Amalgam wird das Quecksilber durch Destillation wieder gewonnen.

Das Quecksilber kann auch durch Natriumthiosulfat ersetzt werden, indem das Chlorsilber von dessen wässeriger Lösung reichlich aufgenommen wird.

Durch das Rösten silberhaltiger Kupferkiese, die frei von Antimon und Arsen sind, erhält man Silbersulfat und Kupferoxyd, indem das erstere ohne Zersetzung eine hohe Temperatur erträgt. Man kocht dann mit Wasser das Silbersulfat aus und schlägt vermittelst Kupfer das metallische Silber nieder. Diese Methode der *Silbergewinnung auf nassem Wege* kommt weiterhin unter Anwendung von Kochsalz in Anwendung, indem das Silbersulfat von heisser Kochsalzlösung in Chlorid verwandelt und gelöst wird.

Die weitaus grösste Menge Silber liefert Mexico.

Zum Zwecke der Reinigung des Silbers geht man vom Chlorsilber oder vom Sulfat aus. Das in Wasser unlösliche Chlorsilber ist leicht rein zu erhalten und unter Wasser in Berührung mit Zink zu reduciren, wenn man verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure oder besser Ammoniak zugibt. Man wäscht das schwammige schwarze Silber aus, erwärmt es wieder mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, um es von Spuren hartnäckig anhaftenden Zinks vollends zu befreien, wäscht es aus und trocknet es.

Digitized by Google

Das Silbersulfat erfordert 70 Theile kochenden, 87 kalten Wassers zur Auflösung und lässt sich daher leicht von andern Sulfaten trennen. Mit heisser Eisenvitriollösung zusammengebracht, liefert es ein dichtes Pulver von nach dem Auswaschen reinem Silber:

$$\underset{\text{Silbersulfat}}{SO^4Ag^2} \cdot 2\,\underset{\text{Eisenvitriol}}{SO^4Fe} = \underset{\text{Eisenoxydsulfat.}}{(SO^4)^3Fe^2} \cdot 2\,Ag$$

Statt des Eisenvitriols dienen auch Abfälle von metallischem Eisen: $SO^4Ag^2 \cdot Fe \cdot 7\,OH^2 = SO^4Fe + 7\,OH^2 \cdot 2\,Ag$.

Wird hierbei das Eisen allmählich in den Brei eingetragen, den man durch Zerreiben der Silbervitriolkrystalle mit Wasser erhält, so gelingt es, den Zeitpunkt zu treffen, wo das Silber nahezu vollständig ausgefällt ist, nicht aber das Kupfer, sofern dasselbe nicht schon vollständig in der Mutterlauge des Silbersulfates geblieben war. Die Wärmeentwickelung beim Eintragen des Eisens ist genügend, um die Reduction des Silbers sehr rasch zu Ende gelangen zu lassen. Die geringen durch das Eisen in das Silber übergeführten Unreinigkeiten gehen zuletzt beim Schmelzen des letzteren in die Schlacke.

Argentum foliatum der Pharmacopöen wird durch Walzen und Ausschlagen des Metalles, zuletzt zwischen Goldschlägerhaut (vom Blinddarm des Rindes), dargestellt. Dazu eignet sich nur ein ziemlich reines Silber. Genauere Prüfung wäre nach den Angaben unter Argentum nitricum auszuführen; enthält das Blattsilber Zinn, so bleibt dieses bei der Auflösung in Salpetersäure als unlösliche Zinnsäure SnO^3H^2 zurück.

Eigenschaften. Das Silber kommt in der Natur in Formen des regulären Systems vor, ebenso gelegentlich als Hüttenproduct und bei der Reduction seiner Salze; es bricht hackig, ist ausgezeichnet durch grosse Festigkeit und lässt sich sehr leicht in dünnste Platten und Drähte dehnen und strecken. Sein specifisches Gewicht wechselt je nachdem es geschmolzen, aus Lösungen niedergeschlagen, geprägt oder destillirt wird, von $10{,}424$ bis $10{,}62$. In äusserst feiner Zertheilung bietet das Silber violette Färbung dar; in dünnster Schicht lässt es das Licht mit violetter, gelblicher oder grünlicher Färbung durch. Das Silber ist schmiedbar und schweissbar, es schmilzt bei ungefähr 1000° und ist in kleinen Mengen destillirbar, wenn ein aus Kalk gefertigter Tiegel mit einem helmartigen, ebenfalls aus Kalk geformten Aufsatze durch Knallgas auf die höchste erreichbare Temperatur gebracht wird. Dabei entstehen in Form eines äusserst dünnen Beschlages Spuren von Silberoxyd Ag^2O.

Digitized by Google

Salpetersäure löst das Silber leicht, concentrirte Schwefelsäure nur in der Hitze; von Wasserstoffsäuren wird es gar nicht angegriffen, durch Aetzkali und Aetznatron viel weniger oxydirt als Gold und Platin, so dass silberne Gefässe zu Schmelzungen mit Alkalien dienen können, wo Platingefässe vermieden werden müssen.

Geschichte. Das Silber ist seit den ältesten Zeiten bekannt; bei den alten Aegyptern z. B. wurde es so hoch geschätzt wie das Gold und eine Legirung beider Metalle mit 20 bis 50 pC Silber bei den Griechen unter dem Namen Elektros (ὁ ἤλεκτρος im Gegensatze zu τὸ ἤλεκτρον, Bernstein) bekannt, viel zu Schmucksachen gebraucht.

§ 9. GOLD.

Vorkommen. In grösseren Mengen nur gediegen, aber meist begleitet von Silber, auch wohl Kupfer, Eisen, seltener von Platin, Rhodium, Palladium. In neuerer Zeit haben Australien, Californien, Südafrika am meisten Goldsand und Goldstaub geliefert, indem es aus dem Sande oder dem zerkleinerten Gesteine ausgewaschen oder mit Borax ausgeschmolzen wird. Der Werth des von 1848 bis 1859 in Californien gewonnenen Goldes überstieg 2556 Millionen Mark.

Reindarstellung. Durch die bei Silber erwähnten Behandlungsarten erhält man goldhaltiges Silber, welches mit concentrirter Schwefelsäure von $1{,}84$ spec. Gew. erhitzt wird, so lange noch schwefelige Säure entsteht. Die Lösung wird abgegossen, der pulverige Rückstand von nahezu reinem Golde abgewaschen und wiederholt mit Vitriolöl gekocht, zuletzt mit Natriumbisulfat geschmolzen, um alles Silber auszuziehen. Goldreiche Legirungen löst man auch wohl in Königswasser, wodurch das Silber als Ag Cl abgeschieden wird, dampft beinahe bis zur Trockne ein, verdünnt mit Wasser und fällt mit Eisenvitriollösung oder Oxalsäure das Gold als braunes Pulver:

$$\underset{\text{Ferrosulfat.}}{\mathrm{Au\,Cl_3 \cdot 3\,SO_4Fe}} = \underset{\text{Ferrisulfat.}}{\mathrm{(SO_4)_3Fe_2}} \cdot \underset{\text{Ferrichlorid.}}{\mathrm{Fe\,Cl_3}} \cdot \mathrm{Au}$$

$$\underset{\text{Oxalsäure.}}{\mathrm{2\,Au\,Cl_3 \cdot 3\,C_2H_2O_4}} = \underset{\text{Kohlensäure.}}{\mathrm{6\,CO_2}} \cdot \underset{\text{Salzsäure.}}{\mathrm{6\,HCl}} \cdot \mathrm{2\,Au}$$

Da sich Gold in der Hitze nicht direct mit Chlor verbindet, so können auch schmelzendem Golde andere Metalle durch Einleiten eines Chlorstromes entzogen werden. Chlorsilber, Chlorblei z. B erheben sich über das geschmolzene Gold.

Aurum foliatum erhält man aus gewalztem Golde durch

Digitized by Google

Schlagen wie das Blattsilber. Nur sehr reines Gold kann so sehr dünn geschlagen werden.

Eigenschaften. Die in der Natur vorkommenden krystallinischen Formen des Goldes, so wie die aus concentrirter Goldlösung durch Eisenvitriol gefällten sehr kleinen Würfel gehören dem regulären System an. Das spec. Gew. des Goldes beträgt je nach der Bearbeitung desselbn $19{,}3$ bis $20{,}7$; es ist weicher als das Silber, schmilzt bei etwa 1200° und bietet dann blaugrüne Farbe dar. Sehr dünne Häutchen des Goldes sind durchsichtig und erscheinen im durchfallenden Lichte grün oder blau, sehr fein pulverig gefälltes Gold ist braun bis roth. Bei den Temperaturen, welche zum Schmelzen des Platins erreicht werden müssen, ist das Gold verdampfbar. Es wird von Salpetersäure oder Salzsäure nicht angegriffen, wohl aber durch das Gemisch beider gelöst zu $\mathbf{Au\,Cl^3}$ aufgelöst. In fein zertheiltem Zustande wird es auch von Chlorwasser oder Bromwasser gelöst.

Geschichte. Die Seltenheit und die schöne allen äussern Einflüssen trotzende Farbe des Goldes wiesen demselben schon in frühester Zeit seine bevorzugte Stellung an.

§ 10. QUECKSILBER.

Vorkommen. Quecksilber und seine Verbindungen werden nicht eben häufig getroffen. Als Zinnober und gediegen findet es sich in grössern Mengen in Almáden de Azogue (Provinz Ciudad real, zwischen Madrid und Sevilla im nördlichen Theile der Sierra Morena in Spanien); in den Julischen Alpen bei Idria zwischen Görz und Laibach; in Neu-Almáden, Neu-Idria, Redington bei San José in Californien, in geringer Entfernung südöstlich von San Francisco, auch in den mittlern Provinzen Chinas, sowie auf Borneo.

Die *Darstellung* beruht auf dem Ausschmelzen des Metalls oder auf der Oxydation des Schwefels des Zinnobers durch Rösten bei Luftzutritt: $\mathbf{HgS \cdot 2\,O = SO^2 \cdot Hg}$

In Almáden und Neu-Almáden dienen dazu in einander gesteckte thönerne Röhren, die *Aludeln*; in Idria eigene weit zweckmässigere Röstöfen, wobei der Quecksilberdampf sich in Thonkammern verdichtet und die schwefelige Säure verloren geht. In Böhmen glüht man die geringhaltigen Zinnobererze mit Hammerschlag gemengt in einem domförmigen Behälter, der durch Wasser abgesperrt ist; es bildet sich Schwefeleisen Fe S, neben etwas SO^2 und der Quecksilberdampf verdichtet sich unter dem Wasser. In Rheinbaiern wird das Erz in eisernen

Digitized by Google

Retorten mit Kalk geglüht, in welchen hauptsächlich Schwefelcalcium, Ca S, neben etwas Sulfit und Sulfat zurückbleibt, während der Quecksilberdampf in eine Wasser enthaltende thönerne Vorlage geht.

Diese mangelhaften Einrichtungen sind in neuester Zeit in Californien durch weit vollkommenere Öfen ersetzt werden, welche, wie es scheint, jedem Verluste an Quecksilber vorbeugen.

Neu-Almáden liefert jährlich etwa 3 Mill. kg Quecksilber, Álmáden in Spanien bis $1^1/_4$ Mill., alle übrigen Hütten zusammen nur ungefähr 400 000 kg. Es kommt in eisernen Flaschen, welche $34^1/_2$ kg enthalten, auf den Markt.

Die Reinigung von fremden Metallen lässt sich durch Destillation des Quecksilbers aus eisernen Retorten, in welchen man es mit einer Schicht Eisenfeile bedeckt, ausführen. Man kann auch 100 Quecksilber mit 5 Salpetersäure von $1{,}185$ spec. Gew. und 5 Wasser einen Tag lang unter häufigem Durchschütteln zusammengeben, dann das Metall waschenund trocknen. Hierbei entsteht zunächst Quecksilberoxydulnitrat, welches nach und nach durch Silber, Blei, Kupfer, Wismut, Zink zersetzt wird, sofern diese Metalle in dem Quecksilber vorhanden sind. Diese letztern werden in Nitrate verwandelt, Antimon und Zinn nur in Oxyde, welche sich jedoch mit den Nitraten wegspülen lassen.

Vollkommen reines Quecksilber erhält man durch Destillation des Sublimats mit Eisenfeile:

$$Hg\,Cl^2 \cdot Fe = Fe\,Cl^2 \cdot Hg.$$

Eigenschaften. Die Reinheit desselben lässt sich schon daran erkennen, dass es beim Hin- und Hergiessen glänzende kugelrunde Tropfen bildet, welche leicht zusammenfliessen; in sehr feiner Zertheilung sieht es grau oder schwarz aus. Quecksilber erstarrt bei $-39{,}38°$ und bildet dann schneidbare, körnig brechende Krystalle des regulären Systems; von $14{,}39$ spe cifisches Gewicät. Bei $+15°$ wiegt das flüssige Metall $13{,}573$. Es verdampft selbst in festem Zustande hinlänglich, um einen über demselben hängenden mit neutraler Silberlösung bestrichenen Papierstreifen zu schwärzen. Es siedet bei 357°; ein Volum des Dampfes wiegt 100 mal mehr als 1 Volum Wasserstoff, $6{,}93$ mal mehr als 1 Vol. Luft. Aber die kleinste Gewichtsmenge Quecksilber, welche in Verbindungen enthalten ist, beträgt 200, wenn Wasserstoff = 1 gesetzt wird. 1 Atom Quecksilber erfüllt daher ausnahmsweise 2 Volumina; sein Gasvolumgewicht fällt nicht mit dem Atomgewicht zusammen.

Digitized by Google

Geschichte. Das Quecksilber ist seit dem Alterthum bekannt; schon vor der Römerzeit wurden die castilischen Minen betrieben. In der mittelalterlichen Pharmacie und Alchemie nahm dasselbe in practischer wie in speculativer Hinsicht stets eine äusserst hervorragende Stelle ein. Die spanischen Gruben waren 1525 bis 1645 in den Händen der reichen Fugger in Augsburg; wie denn überhaupt damals das Quecksilber einen Speculationsartikel der grossen Augsburger Kaufherren bildete. Zu Anfang des XV. Jahrhunderts waren auch schon die pfälzischen Quecksilbergruben, z. B. diejenigen am Rosswalde unweit Bockenhausen, im Betriebe.

Almáden ist seit 1831 im Besitze des Hauses ROTHSCHILD; Neu-Almáden wurde 1846 in Angriff genommen. 1759 wurde zuerst durch BRAUNE in Petersburg das Gefrieren des Quecksilbers in einer Kältemischung aus Schnee und Scheidewasser beobachtet; CAVENDISH bestimmte 1783 den Erstarrungspunkt nach Beobachtungen, die auf seine Veranlassung im arktischen America angestellt wurden.

§ 11. WISMUT.

Vorkommen. Im sächsischen Erzgebirge (hauptsächlich in Schneeberg), in Californien, in San Luis Potosi in Mexico, in Bolivia, theils gediegen, theils als Oxyd, Carbonat, Sulfür; im ganzen ist Wismut wenig verbreitet.

Darstellung. Die Erze werden geröstet, um Schwefel und auch wohl Arsen zu beseitigen und unter einer Decke von Schlackenzuschlag und Eisen mit Kohle geschmolzen. In der obern Schicht der Schmelze, welche bald erstarrt, sammelt sich Arsen, verbunden mit Cobalt, Eisen, Nickel, während die untere scharf getrennte und länger flüssig bleibende Schicht aus Wismut besteht und leicht abgelassen werden kann. Dasselbe wird gereinigt, indem man es auf einer etwas geneigten Eisenplatte mit Holzfeuer niederschmilzt. Das Arsen verflüchtigt sich hierbei grössten Theils, Kupfer, Cobalt, Nickel, Blei, Silber, die noch in geringer Menge vorhanden sein konnten, bleiben fast vollständig auf der Eisenplatte zurück. Das Wismut wird schliesslich in halbkugelige eiserne Formen geschöpft und in Form von Broden welche 10 bis 12 kg wiegen, vorzüglich von den sächsischen Blaufarbenwerken (Smaltewerken), besonders Oberschlema und Pfannenstiel, in den Handel gebracht. Die besten Brode enthalten kaum $^1/_4$ pC Unreinigkeiten, hauptsächlich Kupfer, Blei und Schwefel. Peruanisches Wismut enthält über 5 pC Eisen, Kupfer, Antimon und Zinn.

Das Wismut kann weiterhin gereinigt werden, indem man

Digitized by Google

es in möglichst niedriger Temperatur schmilzt und in 1000 Th. desselben ein Gemenge von 45 Th. gutem Cyankalium und 17 Th. Schwefel einträgt und unter Umrühren eine Viertelstunde lang stärker erhitzt. Arsen, Blei, Kupfer werden dadurch als Sulfüre ausgeschieden, das Wismut aber nicht angegriffen.

Die sächsischen Blaufarbenwerke erzeugen jährlich etwa 18 000 kg Wismut, die übrigen sächsischen Hütten ungefähr 4500 kg und England etwa 2500 kg. Der Preis beträgt durchschnittlich $^1/_5$ von dem des Silbers.

Eigenschaften. Das Wismut ist sehr hart und spröde, von weisser, etwas in röthlich spielender Farbe, 9,8 spec. Gew. In der Natur findet es sich in Rhomboëdern des hexagonalen Systems, welche sich auch durch Schmelzung des reinen Metalles leicht sehr schön darstellen lassen. Die Winkel der Rhomboëder messen 87° 40′, so dass letztere Würfeln täuschend ähnlich sehen. Durch oberflächliche Oxydation läuft das Metall bunt an, besonders wenn es erhitzt wird; geschmolzenes Wismut zeigt beim Erstarren beträchtliche Ausdehnung. Es schmilzt bei 268° und ist in hoher Temperatur im Wasserstoffgase destillirbar; an der Luft verbrennt es mit bläulichweisser Flamme zu gelbem Oxyd Bi^2O^3.

Prüfung. Auf Kupfer, Arsen, Blei, Silber wird nach den gewöhnlichen analytischen Methoden geprüft. Aufmerksamkeit verdienen ausserdem Thallium und Tellur, welche schon in americanischem Wismut vorgekommen sind. Beide würden sich bei anhaltendem Erwärmen des Metallpulvers mit concentrirter Schwefelsäure auflösen. Durch Wasser lässt sich alsdann neben basischem Wismutsulfat alles Tellur unverändert abscheiden. Nach dem Trocknen kann letzteres an der Luft zu Tellurigsäureanhydrid verbrannt werden, welches von Chlorwasserstoffsäure als tellurige Säure TeO^3H^2 gelöt wird; schwefelige Säure fällt aus dieser Flüssigkeit graue Flocken von Tellur.

Die von dem Tellur und Wismutsulfat abgegossene Schwefelsäure wird durch Schwefelwasserstoff von Wismut befreit, concentrirt, neutralisirt und mit Jodkalium versetzt. Bei Gegenwart von Thallium fällt gelbes Jodthallium Tl J nieder.

Geschichte. Im XV. Jahrhundert scheint BASILIUS VALENTINUS das Wismut unter dem allerdings zweideutigen Namen Marcasita gekannt zu haben; bestimmt wurde es von AGRICOLA als Bisemutum, von PARACELSUS als Wissmat unterschieden. Häufig bedeutete Wissmut auch Bleiglanz, dessen weisse Farbe vielleicht der Bezeichnung Wismut zu Grunde liegt.

Digitized by Google

§ 12. EISEN. FERRUM PULVERATUM.

Dieses Präparat wird in besonderen kleinen Fabriken in Tirol, z. B. in Reute und Innichen (Pusterthal) hergestellt, indem man vermittelst Wasserkraft grosse Feilen auf Eisenstäbe wirken lässt, welche durch eine zweite Vorrichtung herangeschoben werden. Die zunächst abfallenden gröblichen Feilspäne werden in eisernen Mörsern mit eisernen Keulen zerstampft, dann auf eine Windmühle gebracht, welche das feinste Pulver in einen Schlot hineinbläst, der in seiner untern Hälfte in 5 bis 6 Querfächer getheilt ist. Das allerfeinste Eisenpulver wird bis zum letzten Fache getragen und die gröberen Antheile bringt man in den Mörser zurück.

Eigenschaften. Eisen in feinster auf diesem Wege erreichbarer Zertheilung ist schwach glänzend, graulich, von spec. Gew. $7{,}78$, aber in Wasser wegen anhaftender Luftblasen nicht sofort vollständig untersinkend; beim Erhitzen an der Luft verglimmt es zu schwarzem Oxyduloxyd.

Prüfung. Pharmacopöa Germanica erklärt einen sehr geringen Gehalt an Schwefeleisen für zulässig, in so fern als das beim Auflösen des Eisenpulvers in Salzsäure entweichende Gas einen mit Bleiessig getränkten Papierstreifen (schwach braun, aber nicht schwarz!) färben dürfe. Das Eisenchlorür dieser Auflösung soll weiter durch Salpetersäure in Eisenchlorid übergeführt und durch Ammoniak als Eisenoxydhydrat gefällt werden, worauf im Filtrate durch Schwefelammonium keine Trübung hervorgerufen werden darf. Hierdurch würden Kupfer, Zink, Mangan, Cobalt und Nickel angezeigt werden können, nicht aber Phosphor, Arsen, Antimon, Zinn, Wismut, Quecksilber, Blei, so dass die Prüfung in dieser Richtung nach den Regeln der chemischen Analyse, sowie nach den Angaben des folgenden Paragraphen zu vervollständigen ist. — Der geringe Kohlenstoffgehalt des Stabeisens gibt sich bei dessen Auflösung in Salzsäure theils durch den übeln Geruch der dabei entstehenden Kohlenwasserstoffe, theils durch das Zurückbleiben schwarzer Flocken zu erkennen. Der Geruch kann auch von Phosphorwasserstoffgas oder Schwefelwasserstoff herrühren, welche einen mit neutraler Lösung von Silbernitrat befeuchteten Papierstreifen schwärzen würden; durch Schwefelwasserstoff würde auch ein mit Bleizuckerlösung getränkter Streifen geschwärzt. Eisenoxyduloxyd und Hammerschlag werden durch Brom und Wasser nicht sofort gelöst, wie das metallische Eisen. Organische Stoffe sind durch Glühen des Präparates im Glasröhrchen zu erkennen.

Digitized by Google

Geschichte. Limatura *chalybis* praeparata findet sich in deutschen Apothekentaxen aus der ersten Hälfte des XVII. Jahrhunderts.

§ 13. EISEN. FERRUM REDUCTUM.

Darstellung. Durch Glühen der Eisenoxyde oder ihrer Verbindungen mit flüchtigen Säuren im getrockneten Wasserstoffgase. Dabei kommt zunächst in Betracht die Reinheit des Eisenoxydes, welche am besten erreicht wird durch Fällung von reiner Eisenchloridflüssigkeit mit Ammoniak, vollständiges Auswaschen und Trocknen des Niederschlages.

Statt des Eisenoxydes kann auch das oxalsaure Eisenoxydul $C^2 O^4 Fe + 2 O H^2$ dienen, welches als hellgelbes microkrystallinisches Pulver niederfällt, wenn eine Auflösung von Eisenvitriol zu heiss gesättigter wässeriger Lösung von Oxalsäure gegossen wird. Das Oxalat muss durch Auswachsen mit kaltem Wasser völlig von Schwefelsäure befreit werden.

Auf die Reinigung des Wasserstoffes ist ebenfalls grosse Sorgfalt zu verwenden; er enthält leicht Schwefelwasserstoff, welcher von schwefelhaltigem Zink herrührt oder auch entsteht, wenn allzu concentrirte Schwefelsäure sich mit dem Zink erhitzt. Ferner kann sich dem aus Zink und Schwefelsäure dargestellten Wasserstoffe Arsenwasserstoff, Antimonwasserstoff und Phosphorwasserstoff beimengen; Arsen, Antimon und Phosphor würden sich alsdann mit dem Eisen verbinden. Die Reinigung und Trocknung des Wasserstoffes wird erreicht, indem man ihn der Reihe nach durch Bleiessig, Silberlösung, concentrirte Schwefelsäure und festes Ätznatron streichen lässt.

Das Eisenoxyd oder das Oxalat wird in dünner Schicht in einem Porzellanrohr oder in einem eisernen Rohre erhitzt und Wasserstoff darüber geleitet. Ersteres geht zunächst in schwarzes Oxyduloxyd $Fe^3 O^4 = Fe^2 O^3, Fe O$ über und von 400° an allmählich in Metall. Bei mässiger Glühhitze reducirt, wird das Eisen pyrophorisch, d. h. es zeigt grosse Neigung, an der Luft sofort zu Oxyd zu verbrennen. Dieses ist nicht mehr der Fall, wenn man die Temperatur etwas steigert und das Eisen im Wasserstoffstrome erkalten lässt. Bei allzu starker Hitze nimmt es jedoch eine zu bedeutende Dichtigkeit an.

Das Eisenoxyduloxalat gibt beim Erhitzen im Wasserstoff Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser ab, doch hält das Metall etwas Kohlenstoff zurück.

Eigenschaften. Das oxydfreie und in geringem Grade kohlenstoffhaltige Eisen ist ein sehr feines, graues, mattes Pulver

Digitized by Google

von den allgemeinen Eigenschaften des gepulverten Eisens. An der Luft erhitzt, verglimmt es noch leichter zu Oxyduloxyd.

Ein beträchtlicher Gehalt an letzterem verändert die Farbe des Präparates mehr in schwarz.

Prüfung. Von dem reducirten Eisen muss zunächst verlangt werden, dass es sich in erwärmter verdünnter Salzsäure ohne erheblichen Rückstand unter Entwickelung reinen Wasserstoffes auflöse, welcher weder auf Silberlösung, noch auf Bleiessig wirke, womit man Papierstreifen betupft.

Schüttelt man 3,15 g Eisen mit 200 c c kaltem Wasser, welches 10 g Brom und 15 g Bromkalium enthält, während eines Tages öfters um, so muss bei völliger Reinheit alles Eisen gelöst werden; einige Procente Rückstand können die Brauchbarkeit des Präparates nicht beeinträchtigen, wenn sie nur aus Oxyden des Eisens bestehen. Statt 10 g Brom abzuwägen, misst man es in einem Glasröhrchen ab, an welchem das entsprechende Volum von 3,134 c c bemerkt ist. Man gibt anfangs nur einen Theil der Bromlösung zum Eisen, giesst, sobald sie sich entfärbt hat, das Eisenbromür klar ab und fügt den Rest des Broms in zwei Malen bei. Schliesslich muss ein Überschuss desselben vorhanden sein. Man sammelt dann den Rückstand, wäscht ihn aus, trocknet und wägt ihn. Übersteigt sein Gewicht nicht 10 pC, so dürfte das Präparat wohl als brauchbar betrachtet werden. Dieses Verfahren leidet an dem Übelstande, dass man das Ende der Einwirkung des Broms nicht gut erkennen kann und dass bei längerem Zusammenstehen auch das Eisenoxyduloxyd durch das Brom angegriffen wird. Dieses ist weniger der Fall, wenn man statt 10 g Brom und 15 g Bromkalium, 16 g Jod zu dem eben beschriebenen Versuche nimmt.

Man kann auch darauf ausgehen, zu bestimmen, wie viel Oxyd das reducirte Eisen liefert.

56 Th. metallisches Eisen geben 80 Th. Oxyd, oder
100 „ „ „ „ 142,8 „ „

Ist dem Präparate oxydirtes Eisen beigemischt, so muss die Gewichtszunahme entsprechend geringer ausfallen. In den meisten Fällen wird es sich um ein Oxyd von der Formel Fe^3O^4 handeln; aus 100 Th. desselben können nur 103,4 Oxyd Fe^2O^3 entstehen und selbst reines Oxydul FeO könnte bei dem Übergange in Fe^2O^3 nur um 11 pC. zunehmen. Setzt man voraus, dass ein Präparat aus 20 Th. Oxydul und 80 Th. Metall bestände, so würden bei vollständiger Oxydation dieser 100 Th. mehr als 136 Th. Oxyd erhalten werden. Nimmt man z. B. 2 g des Präparates zur Untersuchung, so liefert

Digitized by Google

die Oxydation statt $2{,}85$ g nur $2{,}73$ g Oxyd. Da aber in dem Präparat nicht Oxydul, sondern nur eine an Sauerstoff jedenfalls reichere Oxydationsstufe vorhanden sein kann, so wird die Gewichtszunahme bei einem Gehalte von 20 pC. an Oxyduloxyd nicht $0{,}72$ g erreichen, d. h. der Unterschied zwischen derselben und der dem reinen Metalle entsprechenden Zunahme fällt grösser aus, ist also mit mehr Sicherheit bestimmbar.

Zu diesem Zwecke wird das Eisen nach und nach in ein Kölbchen geschüttet, welches Salpetersäure von $1{,}2$ spec. Gew. enthält, die klare Auflösung in einer Platinschale oder in Porzellan zur Trockne gebracht, der Rückstand geglüht und gewogen. Durch Befeuchtung desselben mit Salpetersäure und Wiederholung der eben erwähnten Behandlung ist die vollständ. Durchführung der Oxydation nachzuweisen, welche nicht so ganz leicht zu erreichen ist.

Von Pharmacopöa Germanica wird Ferrum reductum als schwarz bezeichnet; sie gestattet, dass der von Brom nicht aufgelöste Antheil 50 pC erreichen dürfe, doch in Salzsäure löslich sein müsse. Ein solches zur Hälfte aus Oxyduloxyd bestehendes Präparat verdient den obigen Namen nur sehr uneigentlich; 1 g desselben liefert $1{,}23$ statt $1{,}42$ Oxyd. Wird das von Brom nicht aufgenommene Oxyduloxyd in Salzsäure gelöst, so zeigt die Flüssigkeit die Reactionen des Eisenoxydes; wenn man jedoch das Präparat ohne weiteres auflöst, so muss das vorhandene Oxyd durch den Wasserstoff ganz oder theilweise in Oxydul übergeführt werden.

Löst man Eisen in verdünnter Säure auf, so werden 2 H frei:

$$Fe \cdot SO^4H^2 = SO^4Fe \cdot 2H$$

56 g Eisen liefern 2 g Wasserstoff; $0{,}0896$ des letzteren erfüllen bei 0° und 760 mm Luftdruck den Raum eines Liters, 2 g Wasserstoff also = 22 321 ccm.

Nach dem Ansatze: $22\,321 : 56 = 100 : x$

$$x = 0{,}2508$$

werden 100 c c Wasserstoff durch $0{,}2508$ Eisen entwickelt.

Wägt man letztere Menge einer zu prüfenden Eisensorte ab, so drückt die Zahl der aufzusammelnden Cubik-Centimeter Wasserstoff die Procente metallischen Eisens aus, welche das Präparat enthält.

Das Moleculargewicht der Schwefelsäure SO^4H^2 ist 98; das der verdünnten Säure von $1{,}115$ sp. Gew. mag = 612 gesetzt werden; zur Auflösung von $0{,}2508$ Eisen sind daher, nach dem Ansatze: $55 : 612 = 0{,}2508 : x$

$$x = 2{,}74,$$

Digitized by Google

erforderlich $2{,}_{74}$ g verdünnter Schwefelsäure, oder in runder Zahl 3. Nachdem die zur Aufsammlung des Gases bestimmten Vorrichtungen in Bereitschaft gesetzt sind, wird das in einem Röhrchen enthaltene oder in Pergamentpapier eingewickelte Eisen in die mit dem doppelten Gewichte Wasser weiter verdünnte Säure eingetragen, die Flasche sofort mit dem Korke verschlossen, durch dessen Rohr man das Gas ableitet und durch Schütteln die Entleerung des Glasröhrchens oder der Papierkapsel herbeiführt. Nach Beendigung der Gasentwickelung senkt man die Messröhre so, dass das Wasser in und ausser derselben auf gleicher Höhe steht und liest nun die Cubik-Centimeter ab. Um genau zu sein, müsste man das Gas trocknen und ein Volum auf 0° und Normal-Barometerstand berechnen. Es versteht sich ferner, dass ein Theil des Wasserstoffes sofort wieder zur Reduction von Eisenoxyd verbraucht und der Messung entzogen wird, sofern letzteres vorhanden ist. Nur im entgegengesetzten Falle und unter der Bedingung, dass man den Versuch unter genau gleichen Umständen gleichzeitig mit zuverlässig reinem Eisen ausführt, könnte daher die Messung des Wasserstoffes zu einigermassen vergleichbaren Resultaten führen.

Geschichte. MIQUELARD und QUEVENNE in Paris führten 1840 das reducirte Eisen ein.

III. BINÄRE VERBINDUNGEN nichtmetallischer Elemente, mit Ausschluss von Säuren und Kohlenwasserstoffen.

---

§ 14. WASSER.

Vorkommen. In fester Form als Eis und Schnee; als Krystallwasser in künstlich dargestellten Verbindungen, wie auch in Mineralien. Der Ammoniumalaun enthält 47, die Soda und das officinelle Natriumphosphat über 60, der Gyps $20{,}_8$, viele krystallisirte und amorphe Silicate, z. B. die Zeolithe, der Meerschaum, Serpentin, manche Thone, enthalten 10 bis 20 pC chemisch gebundenes Wasser; noch wasserreicher, bis über 35 pC, sind die Allophane, $Si\,O^5\,Al^2 + 5\,O\,H^2$.

Flüssiges Wasser nimmt aus dem Erdboden und der Atmosphäre feste und gasförmige Bestandtheile derselben auf; ebenso

Digitized by Google

sind in dem Wasser der Organismen, das zu ihrem Bestehen nöthig ist, einzelne Bestandtheile derselben aufgelöst. Dampfförmiges Wasser ist in der Luft vorhanden und wird von vielen flüssigen und festen Körpern begierig angezogen und verdichtet.

Bildung. Die Vereinigung von 2 Volumen Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff erfolgt durch höhere Temperatur, durch Electricität, auch durch Platinschwamm. Chemische Reactionen der allerverschiedensten Art sind sehr gewöhnlich von Wasserbildung begleitet, z. B.:

$$NO^3H \cdot NaOH = OH^2 \cdot NO^3Na$$
$$SO^2 \cdot 2SH^2 = 2OH^2 \cdot 3S$$
$$C^6H^8O^7 = OH^2 \cdot C^6H^6O^6$$

Citronsäure — Aconitsäure

Zusammensetzung.

2 H	2	11,111	2 Vol. H = 2 × 0,0693	= 0,1381 (Luft = 1,0)
O	16	88,889	1 „ O	= 1,1051
OH^2	18	100,000	2 Vol. Wasserdampf	= 1,2441
			1 „ „	= 0,6221
oder (Wasserstoff = 1)			1 „ „	= 9,0

Eigenschaften. Das Gewicht eines Cubik-Centimeters Wasser bei der Temperatur von 4°, wo es die grösste Dichtigkeit besitzt, ist 1 g; auf Wasser als Einheit werden die Gewichte gleicher Raumtheile aller übrigen festen und flüssigen Körper bezogen und als spezifische Gewichte bezeichnet. Für das Eis beträgt dasselbe bei 0° 0,9176, indem gefrierendes Wasser sich mit unwiderstehlicher Gewalt ausdehnt.

Unter dem Luftdrucke von 760 mm siedet das Wasser bei 100°; das Volum des Dampfes beträgt 1700, wenn dasjenige des flüssigen Wassers, welches die 1700 Volumina Dampf geliefert hat, bei 99° gleich 1 gesetzt wird; 1 l Wasserdampf wiegt 0,80475 g bei 0° und 760 mm Luftdruck.

In Schichten von mindestens einigen Metern Mächtigkeit bietet das Wasser eine bläuliche Färbung dar. Die Formen des Eises und des Schnees gehören dem hexagonalen Krystallsystem an.

Bei manchen chemischen Operationen ist im Nothfalle ein stark verunreinigtes Wasser zulässig, welches durch abwechselnde Schichten von Kohle und Sand zu filtriren ist; je nach dem Grade der Verunreinigung und der Leistung derartiger Filtrirvorrichtungen werden letztere mehr oder weniger häufig der Erneuerung bedürftig sein. — Bei der Beurtheilung des Trinkwassers kommen vorzüglich folgende Punkte in Betracht: 1. es muss klar sein und klar bleiben, weder

Digitized by Google

Geruch noch Farbe zeigen; 2. die Temperatur darf sich nicht allzu sehr von 4° bis 6° im Mittel entfernen; 3. der Geschmack des Wassers hängt hauptsächlich ab von der darin aufgelösten Kohlensäure; fehlt es daran, so mundet das Wasser nicht.

Als Grenzwerthe, welche sich aus vollständiger Analyse des Wassers ergeben, mögen die folgenden gelten: 100 000 Theile Wasser dürfen nicht mehr als 1 Theil Kaliumpermanganat $K Mn O^4$ zu entfärben im Stande sein. Die Entfärbung beruht auf der Gegenwart organischer Stoffe, welche in Quellwasser oder in Flüssen immer vorhanden, aber erst zu beanstanden sind, wenn ihre Menge ansehnlicher ist, als jenem Verhältnisse entspricht. Chlorüre und Sulfate fehlen ebenfalls sehr selten; 2 bis 3 Theile Chlor, 12 Theile Schwefelsäure $S O^4 H^2$ sind Maxima, welche für 100 000 Theile Trinkwasser ohne Nachtheil nicht überschritten werden dürfen. An Nitraten ist höchstens so viel zulässig, dass auf jene Wassermenge nicht mehr als 1 Th. Salpetersäure $N O^3 H$ kommt; von Nitriten oder Ammoniak dürfen nur Spuren vorhanden sein. Wichtige Aufschlüsse bei der Beurtheilung des Trinkwassers gewährt auch die mikroskopische Untersuchung des bei freiwilliger Verdunstung des Wassers bleibenden Rückstandes.

Beim Eindampfen soll Trinkwasser nicht viel über 50 Th. bei 100° getrockneten Rückstandes von 100 000 hinterlassen. Beim Glühen darf derselbe nicht verkohlen, nicht Ammoniak und nicht saure Dämpfe ausgeben.

Im Verdampfungsrückstande finden sich hauptsächlich Salze des Calciums und Magnesiums. Um diese schon im Wasser selbst rasch abzuschätzen, benutzt man ihr Verhalten zu Fettsäuren. Tropft man zu dem Wasser zum Beispiel stearinsaures oder palmitinsaures Kalium, d. h. Kaliseife, in verdünntem Weingeist gelöst, so fallen Kalkseife oder Magnesiaseife als unlösliche Niederschläge heraus. Schüttelt man dabei um, so schäumt die Flüssigkeit, sobald ein geringer Ueberschuss von Seifenlösung zugegeben worden war. Die Seifenlösung wird zuvor so titrirt, dass die davon bis zum Eintritte des Schäumens erforderliche Menge die Quantität der im Wasser gelösten Calciumsalze (und Magnesiumsalze) angibt. Man bezieht die Wirkung der Seifenlösung in Deutschland auf Calciumoxyd $Ca O$, in Frankreich auf Carbonat $Ca C O^3$; der Ausdruck deutsche *Härtegrade* des Wassers bedeutet also, wie viel $Ca O$ in den Calciumsalzen vorhanden ist. In Trinkwasser dürfen Magnesiumsalze nicht in erheblicher Menge vorkommen; in diesem Falle mag, allerdings ungenau genug, die Gesammtheit des Niederschlages als Calciumsalz berechnet werden. Trinkwasser,

Digitized by Google

welches mehr als 20 deutsche Grade zeigt, ist verwerflich und auch für viele technische Verwendungen „zu hart".

Ein geringerer Gehalt besonders an Calciumcarbonat, welches durch Kohlensäure in Lösung gehalten wird, trägt mindestens durch letztere zum Wohlgeschmacke des Wassers bei und verhindert auch dasselbe beim Durchfliessen von Bleiröhren dieses Metall aufzulösen. Reines lufthaltiges Wasser greift das Blei merklich an.

Destillirtes Wasser.

Bei der Receptur und zu analytischen Zwecken kann nur reines Wasser dienen, welches durch Destillation von festen Stoffen befreit wird. Bei Anwesenheit organischer Substanzen könnten möglicherweise flüchtige Zersetzungsproducte mit übergehen; es empfiehlt sich daher, auf 10000 Theile Wasser zuvor 1 Th. Kaliumpermanganat MnO^4K in schwach alkalischer Lösung zuzusetzen, um organische Körper zu zerstören. In den ersten Antheilen des destillirten Wassers sind hauptsächlich Kohlensäure und Ammoniak enthalten, daher erst die folgenden Antheile des Destillates aufgesammelt werden. Das Ammoniak lässt sich von vornherein durch Zusatz von etwas Alaun ausschliessen, indem es unter Fällung von Thonerde als Sulfat gebunden wird:

$$\underset{\text{Alaun}}{K^2Al^2{}_4SO^4 \cdot 6NH^3 \cdot 6OH^2} = \underset{\text{Kaliumsulfat}}{SO^4K^2 \cdot 3SO^4(NH^4)^2} \cdot 2\underset{\text{Thonerdehydrat}}{Al(OH)^3}$$

Auf freies Ammoniak lässt sich das Wasser vermittelst Sublimatlösung prüfen, in welcher durch ersteres weisser Präcipitat $NHgH^2Cl$ (§ 289) gefällt wird, selbst wenn in 200000 Theilen Wasser nur erst 1 Th. Ammoniak vorhanden ist. Das NESSLER'sche Reagens, eine alkalische Auflösung von Quecksilberjodid in Jodkalium, gibt eine braune Trübung bei noch geringerem Gehalte des Wassers an Ammoniak:

$$\underbrace{2\,(2\,KJ, HgJ^2) \cdot 3\,KOH}_{\text{NESSLER'sches Reagens}} \cdot NH^3 = 2\,OH^2 \cdot 7\,KJ \cdot \underset{\text{Jodkalium.}}{\left.\begin{matrix}NH^2\\Hg^2\,O\end{matrix}\right\}J}_{\text{brauner Niederschlag.}}$$

Gebundenes Ammoniak wird erst durch Destillation des Wassers unter Zusatz von Kali oder Natron frei gemacht, um es durch die genannten Reactionen zu erkennen.

Aufbewahrung. Sobald Luft und Licht Zutritt haben, entwickeln sich selbst im reinsten Wasser allmählich mikroskopische grüne Algen, welche die geringen Mengen Mineralsubstanz, deren

Digitized by Google

sie bedürfen den Glaswänden entnehmen. Das destillirte Wasser muss in sorgfältig verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden.

Geschichte. Durch CAVENDISH war 1766 die Eigenthümlichkeit des Wasserstoffes erkannt worden; dass bei dessen Verbrennung Wasser entstehe, bemerkten CAVENDISH und PRIESTLEY 1781, WATT 1783. LAVOISIER erläuterte 1783 den Vorgang im Sinne des antiphlogistischen Systems und fand das Wasser dem Gewichte nach zusammengesetzt aus $13_{,1}$ Wasserstoff und $86_{,9}$ Sauerstoff. Die richtigen Volumverhältnisse bei der Bildung des Wassers wurden 1805 durch gemeinschaftliche Untersuchung von HUMBOLDT und GAY-LUSSAC ermittelt.

§ 15. JODSCHWEFEL.

Darstellung. Durch Zusammenschmelzen von 1 Th. sublimirtem Schwefel mit 4 Th. gepulvertem Jod im gläsernen Kolben wird eine Masse von der Farbe des Jods erhalten. Obwohl das Verhältniss 1 zu 4 nahezu den Atomgewichten des Schwefels und Jods entspricht, so entsteht hierbei nicht eine chemische Verbindung. Doch liegt der Schmelzpunkt des Präparates, etwa 60°, tief unter dem des Schwefels 115°) und dem des Jods (114°); durch Weingeist oder Aether lässt sich das Jod aber ausziehen.

Jodschwefel wird auch in tafelförmigen Krystallen erhalten, wenn man Jodäthyl und Chlorschwefel in geschlossenem Rohre erwärmt:

$$C^2H^5J \cdot SCl = \underset{\text{Chloräthyl}}{C^2H^5Cl} \cdot SJ$$

und beim Verdunsten von Lösungen beider Elemente in Schwefelkohlenstoff bilden sich rhombische Krystalle SJ^6, welche aber gleichfalls wenig beständig sind, so dass es sehr fraglich bleibt, ob sich Jod und Schwefel überhaupt chemisch verbinden. Dagegen spricht auch die Unfähigkeit des Broms, sich mit Schwefel zu vereinigen; die Auflösung erfolgt ohne Wärmeentwickelung.

§ 16. SCHWEFELKOHLENSTOFF.

Darstellung. Durch Einwirkung von Schwefeldampf, den man bei mässiger Rothglut in gusseisernen Retorten auf Holzkohle oder Coke leitet. Man erhält nicht die theoretische Ausbeute, weil die Kohle nicht reiner Kohlenstoff ist, so dass neben andern nicht genauer gekannten Verbindungen auch Schwefelwasserstoff SH^2 und Sulfokohlenoxyd CSO entstehen und weil ausserdem Schwefel mit dem Schwefelkohlenstoff verdampft.

Digitized by Google

Das Rohproduct muss durch Rectification mit Chlorkalk von Schwefelwasserstoff befreit werden; knoblauchartig riechende ölige Stoffe lassen sich durch Schütteln mit fein zertheiltem Kupfer, mit Quecksilber oder Sublimat beseitigen und vollends zurückhalten, wenn dem Schwefelkohlenstoff vor der Rectification ein wenig Paraffin zugesetzt wird. Das Licht wirkt zersetzend auf den Schwefelkohlenstoff; es scheiden sich zum Theil unlösliche Körper ab, zum Theil geht Schwefel in Lösung; für manche Zwecke ist daher eine neue Rectification unmittelbar vor der Verwendung erforderlich.

Zusammensetzung:

C	12	15,8	1	Vol. C	0,829	
2 S	64	84,2	2	„ S	4,422	
CS^2	76	100,0	2	„ CS^2	5,251	also 1 Vol. = 2,625 (Luft = 1) oder = 38 (Wasserstoff = 1).

Eigenschaften. Das spec. Gew. beträgt 1,269 bei 15°; Schwefelkohlenstoff bleibt flüssig bei — 110° und siedet bei 47°. Bei mittlerer Temperatur beträgt seine Spannung ungefähr 300 mm; wenn Schwefelkohlenstoff an der Luft verdunstet, z. B. aus einem offenen Filtrum, so bildet er sehr bald wieder zerfallende Krystalle eines Hydrates. Er ist sehr leicht entzündlich und verbrennt zu CO^2 und SO^2, bei Abkühlung der Flamme oder bei Mangel an Sauerstoff entsteht auch wohl CO, Kohlenoxyd, unter Abscheidung von Schwefel. Schwefelkohlenstoff verändert Lakmuspapier und mit Bleizucker getränkte Streifen nicht; er wirkt giftig.

Dem Schwefelkohlenstoffe kommt ein sehr hohes Lösungsvermögen für manche Substanzen zu, so z. B. für Phosphor, Jod, Schwefel. Im Sonnenlichte oder durch die chemischen Strahlen G — H wird Schwefel aus der Auflösung in Schwefelkohlenstoff in amorpher unlöslicher Modification ausgeschieden; bringt man Schwefelkrystalle in die Lösung, so nimmt der austretende Schwefel die Form der Krystalle an, also entweder rhombische oder monoklinische. Fette, Kautschuk, Gutta Percha, ätherische Öle lösen sich reichlich in Schwefelkohlenstoff, worauf wichtige Industriezweige beruhen.

Schwefelkohlenstoff löst sich in 3 Theilen Weingeist von 85 Gewichtsprocenten bei gewöhnlicher Temperatur und mischt sich beliebig mit Aether, absolutem Alcohol, Chloroform, Brom.

Wird Schwefelkohlenstoff dem Lichte ausgesetzt, so scheiden sich in geringer Menge röthliche Flocken von Einfach-Schwefelkohlenstoff CS aus, welche selbst in kochendem CS^2 nur sehr wenig löslich sind, mit starker kochender Kalilauge aber eine

Digitized by Google

dunkelbraune Flüssigkeit geben, welche auf Zusatz von Säure Einfach-Schwefelkohlenstoff fallen lässt. Bei 200° zerfällt derselbe in seine Bestandtheile.

Bei der Aufbewahrung unter Wasser färbt sich der Schwefelkohlenstoff gelblich unter Bildung von geringen Mengen Kohlensäure und Schwefelsäure; im geschlossenen Rohr mit Wasser auf 150° erhitzt, geht die Zersetzung weiter unter Bildung von Schwefelwasserstoff.

Der Schwefelkohlenstoff vereinigt sich mit den in Wasser löslichen Schwefelmetallen zu löslichen Salzen, Sulfocarbonaten:

(a) $$\underset{}{C S^2} + \underset{\text{Schwefelammonium}}{(N H^4)^2 S} = \underset{\text{Ammoniumsulfocarbonat}}{C S^3 (N H^4)^2}$$

Wird letzteres mit einem Bleisalze gemischt, so entsteht ein rother Niederschlag von Bleisulfocarbonat:

$$\underset{\text{Ammoniumsulfocarbonat}}{C (N H^4)^2 S^3} + \underset{\text{Bleiacetat}}{(C^2 H^3 O^2)^2 Pb} = 2 \underset{\text{Ammoniumacetat}}{(C^2 H^3 N H^4 O^2)} + \underset{\text{Bleisulfocarbonat}}{C Pb S^3}$$

Aus dem Bleisalze lässt sich die Sulfocarbonsäure abscheiden:

$$\underset{\text{Bleisulfocarbonat.}}{C S^3 Pb} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff.}}{S H^2} = \underset{\text{Schwefelblei.}}{Pb S} + \underset{\text{Sulfocarbonsäure}}{C H^2 S^3}$$

Diese Sulfocarbonsäure, Sulfokohlensäure, entspricht in ihrem chemischen Verhalten der Kohlensäure $C H^2 O^3$, die jedoch bis jetzt nicht dargestellt werden konnte; auch die Sulfokohlensäure ist keineswegs eine beständige Verbindung. Der Schwefelkohlenstoff ist das Anhydrid derselben, wie $C O^2$, die sogenannte Kohlensäure, das Anhydrid der eigentlichen, nicht isolirten Kohlensäure.

Die Sulfocarbonate sowohl als die Xanthogenate (s. folgende Seite) der Alkalimetalle entwickeln, z. B. mit saurem Calciumphosphat (Superphosphat) gemischt, reichlich Schwefelkohlenstoff, so dass in jenen Salzen ein Mittel gegen die Reblaus, Phylloxera, gegeben ist, indem der Schwefelkohlenstoff auf diese und wohl die meisten Insecten überhaupt tödtlich wirkt.

Erkennung des Schwefelkohlenstoffes. Zu dessen Nachweisung dienen folgende Reactionen:

1. Erwärmt man in einem Kölbchen, das mit einem 1 m langen Rückflusskühler versehen ist, 1 Th. Schwefelkohlenstoff sehr gelinde mit 4 Th. starkem Weingeist und 4 Th. concentrirtem Ammoniak, so bildet sich zunächst Schwefelammonium und Schwefelcyanammonium (Ammoniumsulfocyanat, Rhodanammonium):

Digitized by Google

(b) $2\,CS^2 \cdot 6\,NH^3 = \underset{\text{Schwefelcyanammonium}}{(CNSNH^4)^2} \cdot SH^2 \cdot (NH^4)^2S$

In der aufgesetzten Röhre zeigen sich Prismen des nach Gleichung (a) entstandenen Sulfocarbonates, welche bald in ansehnliche Krystalle von sulfocarbaminsaurem Ammonium übergehen:

(c) $C(NH^4)^2S^3 = SH^2 \cdot \underset{\text{Sulfocarbaminsaures Ammonium}}{CNH^2(NH^4)S^2}$

Die anfangs röthlichgelbe Flüssigkeit entfärbt sich allmählich und setzt beim Erkalten Krystalle von Schwefelcyanammonium ab, welches sowohl nach Gleichung (b) als auch aus dem Ammoniumsulfocarbonat, dem sulfocarbaminsauren Ammonium, oder nach (f) entstanden sein kann. Beide erstere Verbindungen treten auch in der Flüssigkeit selbst auf und zersetzen sich in folgender Weise:

(d) $\underset{\text{Ammoniumsulfocarbonat.}}{C(NH^4)^2S^3} = 2\,\underset{\text{Schwefelwasserstoff.}}{SH^2} \cdot \underset{\text{Ammoniumsulfocyanat}}{(NH^4)SCN}$

(e) $\underset{\text{Ammoniumsulfocarbaminat}}{CNH^2(NH^4)S^2} = SH^2 \cdot (NH^4)SCN$

Bei anderen Mengenverhältnissen des Schwefelkohlenstoffes und des Ammoniaks kann auch folgende Reaction eintreten:

(f) $CS^2 \cdot 4\,NH^3 = \underset{\text{Schwefelammonium}}{(NH^4)^2S} \cdot (NH^4)SCN$

Beim Abdampfen der Flüssigkeit zerfällt das Schwefelammonium in NH^4SH und NH^3, welche sich verflüchtigen, während das Schwefelcyanammonium zurückbleibt. Löst man eine Spur davon in Wasser, fügt eine höchst verdünnte Eisenchloridlösung und ein wenig Aether hinzu, so erhebt sich nach dem Umschütteln die Aetherschicht mit blutrother Farbe über die wässerige Lösung. Die Bildung des Ammoniumsulfocyanates (Rhodanammoniums) erfolgt auch schon, ohne Mitwirkung des Weingeistes, wenn Schwefelkohlenstoff mit wässerigem concentrirtem Ammoniak in geschlossener Flasche erwärmt wird. Mischt man einen einzigen Tropfen Schwefelkohlenstoff mit Weingeist, der mit Ammoniak gesättigt ist, so bleibt beim Abdampfen im Wasserbade ein Rückstand von Schwefelcyanammonium, welcher die Eisenreaction mit aller Schärfe gibt.

2. Sättigt man 3 Volumina absoluten Alcohol mit Aetzkali, fügt 1 Volum Schwefelkohlenstoff bei, schüttelt und mischt weiter 6 Vol. Aether zu, so entstehen farblose Krystalle von *aethylxanthogensaurem Kalium* $\left.\begin{matrix} K \\ C^2H^5O \end{matrix}\right\} CS^2$. Wenn man zu ihrer Auflösung in wenig Wasser alkalisches Kupfertartrat

Digitized by Google

(FEHLING'sche Lösung) oder Kupfervitriol tröpfelt, so bildet sich ein braunschwarzer Niederschlag von Cuprisalz, der sich sogleich in schön gelbe Flocken von Cuprosalz verwandelt. In der blauen Auflösung von schwefelsaurem Nickeloxydulammoniak entsteht durch xanthogensaures Kalium ein rothbrauner Niederschlag. Amylalcohol und andere Alcohole liefern ebenfalls entsprechende Xanthogenate.

Geschichte. LAMPADIUS destillirte 1796 Schwefelkies mit Kohle, um mehr Schwefel zu erhalten. Dabei entstand Schwefelkohlenstoff, den er jedoch erst 1803 wieder darzustellen vermochte und dann als Schwefelalcohol bezeichnete. Weder LAMPADIUS noch CLÉMENT und DÉSORMES, welche 1802 dieselbe Verbindung erhalten hatten, erkannten ihre Zusammensetzung; sie wurde erst 1812 von VAUQUELIN festgestellt, indem er den Schwefelkohlenstoff durch glühendes Kupfer zerlegte; er fand darin 85 bis 86 pC Schwefel und 15 bis 14 pC Kohlenstoff. SCHRÖTTER stellte 1838 zuerst etwas ansehnlichere Mengen Schwefelkohlenstoff dar, aber vorzüglich DEISS (seit 1855) bereitete ihn fabrikmässig zu manchen industriellen Verwendungen, die er selbst auffand, wie z. B. zur Gewinnung der Öle aus Samen und Wolle.

IV. CYANGRUPPE.

§ 17. BITTERMANDELWASSER. AQUA AMYGDALARUM AMARARUM.

Cyanwasserstoff, CNH, ist eine farblose Flüssigkeit, die bei $26{,}5$° siedet und bei — 15° zu einer Krystallmasse erstarrt. Flüssiger Cyanwasserstoff mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen; bei gleichen Theilen findet Zusammenziehung und schwache Temperaturerniedrigung statt. In Wasser gelöster Cyanwasserstoff ist die höchst giftige Blausäure oder Cyanwasserstoffsäure, welche sich in vielen Beziehungen der Salzsäure ähnlich verhält, jedoch auf Lakmuspapier nur eine zweifelhafte Röthung hervorzurufen vermag.

Das Bittermandelwasser enthält nach Pharmacopoea Germanica $^1/_{1000}$ Cyanwasserstoff, welcher hier begleitet ist von Bittermandelöl, $C^6H^5.CHO$, dem Aldehyd der Benzoësäure.

Digitized by Google

Darstellung. 12 Th. bitterer Mandeln werden durch Pressen in gelinder Wärme von fettem Öl möglichst befreit, die etwas über $7\frac{1}{4}$ Th. betragenden Presskuchen gepulvert und mit 80 Th. Wasser unter Zusatz von 2 Th. Weingeist destillirt. Das Destillat, mindestens 10 Th. wägend, soll in 1000 Th. einen Theil Cyanwasserstoff enthalten.

Bei der Ausführung dieser Vorschrift verursacht der beträchtliche Eiweissgehalt der bittern Mandeln (nahezu $\frac{1}{4}$ ihres Gewichtes) starkes Schäumen, wodurch leicht die ganze Masse übergetrieben wird. Dieses lässt sich vermeiden, wenn man 12 Th. des entölten Mandelpulvers in 120 Th. kochendes Wasser einträgt, wodurch die Eiweisskörper in feste Form gebracht, coagulirt werden. Dem abgeseihten Auszuge setzt man nach dem Erkalten 1 Theil Mandelpulver zu, der mit 20 Th. Wasser zur Emulsion angerieben worden war und destillirt, nachdem auch der Weingeist beigefügt worden ist.

Vorgang. Die Hauptbestandtheile des Bittermandelwassers, welche Geruch, Geschmack und Wirkung bedingen, nämlich Blausäure und Benzaldehyd, sind in den bittern Mandeln nicht von vornherein vorhanden. Dieselben enthalten ungefähr $3\frac{1}{3}$ pC eines krystallisirbaren geruchlosen Körpers, *Amygdalin.* Diese bittere, nicht giftige Substanz löst sich in 15 Th. kalten und in viel weniger heissen Wassers, dagegen erst in 11 Th. siedenden Weingeistes von 85 Gewichtsprocenten, gar nicht in Aether. Wenn das Amygdalin in Wasser gelöst mit ebenfalls in Wasser gelöstem Mandeleiweisse zusammenkommt, so zerfällt das erstere nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Krystallisirtes Amygdalin.}}{C^{20}H^{27}NO^{11}(OH^2)^3} = \underset{}{OH^2} \cdot \underset{\text{Traubenzucker}}{(C^6H^{12}O^6)^2} \cdot \underset{\text{Bittermandelöl}}{CNH \cdot C^7H^6O}$$

In welcher Weise das Eiweiss den Anstoss zum Zerfalle des Amygdalins gibt, ist unerklärt; auch verdünnte Mineralsäuren wirken beim Kochen ähnlich. Zur Spaltung des Amygdalins reicht eine kleine Menge Eiweiss aus; die oben angeführte verbesserte Vorschrift stützt sich gerade darauf, dass der Gesammtgehalt an Amygdalin, der in 13 Th. Mandeln vorkommt, dem Eiweisse von nur 1 Th. Mandeln dargeboten wird. Letzteres genügt zur Zersetzung, vermag aber nicht mehr in störender Weise zu schäumen.

Die Blausäure ist geneigt, durch den Einfluss wässeriger Alkalien oder starker Mineralsäuren ameisensaures Ammonium (Ammoniumformiat) zu bilden:

$$\underset{\text{Blausäure}}{CNH \cdot 2OH^2} = \underset{\text{Ammoniumformiat}}{CHO^2NH^4}$$

Digitized by Google

Auch bei Abwesenheit von Alkali treten Spuren von Formiat auf, wie z. B. im Destillate der bittern Mandeln und Kirschlorbeerblätter.

Prüfung. Das Moleculargewicht des Amygdalins ist 511, das der Blausäure = 27. Vorausgesetzt, die nicht entölten Mandeln enthielten die höchste Menge Amygdalin, nämlich 3_{13} pC, so müssten 100 Th. derselben $0_{,174}$ Blausäure liefern: $511 : 27 = 3_{13} : 0_{,174}$. 13 Th. Mandeln würden also $0_{,0226}$ Blausäure geben, welche in mindestens 10 Th. Wasser aufgelöst sein werden; 1000 Theile des Destillats können also möglicherweise $2_{,26}$ Th. Blausäure, d. h. mehr als das doppelte der oben geforderten Menge enthalten, woraus sich schon die Nothwendigkeit ergibt, den Cyanwasserstoffgehalt des Wassers zu regeln. Wenn auch jener Maximalgehalt in Wirklichkeit nicht leicht erreicht wird, da unter den bittern Mandeln oft süsse vorkommen, oder der Gehalt der bittern selbst geringer ist, so wird doch erfahrungsgemäss in der Regel ein Wasser gewonnen, dessen Blausäuregehalt 1 : 1000 überschreitet.

Die Ermittelung des Cyangehaltes kann sich auf die Thatsache stützen, dass aus Silbernitrat durch Cyanwasserstoff unlösliches Cyansilber gefällt wird. Bei der Zersetzung des Amygdalins geht aber ein Theil des Cyanwasserstoffs, verbunden mit dem Bittermandelöl, über und dieser Cyanwasserstoff-Benzaldehyd wird durch salpetersaures Silber nicht oder nicht sofort zerlegt, wohl aber auf Zusatz von Ammoniak. Wird sogleich mit Salpetersäure wieder angesäuert und Silberlösung zugegeben, so fällt nunmehr die Gesammtmenge des Cyans an Silber gebunden nieder. Durch die Einwirkung der schon erwähnten Spur Ameisensäure wird gleichzeitig eine kleine Menge Silber reducirt:

$$2\,CHO^2Ag = CO^2 \cdot CH^2O^2 \cdot Ag^2$$

ameisensaures Silber. Kohlensäure. Ameisensäure.

Dieses Silber fällt so wenig ins Gewicht, dass es für den vorliegenden Zweck vernachlässigt werden darf. Das Cyansilber wird gesammelt und nach dem Auswaschen bei 100° getrocknet; es besteht aus: CN 26 und Ag 108 = CNAg = 134, entsprechend 27 CNH (Blausäure). Da 134 Cyansilber 27 Cyanwasserstoff anzeigen, so gibt 1 Th. des letzteren $4_{,963}$ Cyansilber. Es ist also hinreichend genau zu sagen, dass 1000 Th. Bittermandelwasser, welche 5 Th. Cyansilber liefern, 1 Th. Cyanwasserstoff enthalten.

Digitized by Google

Cyansilber geht mit Cyankalium eine in Octaëdern krystallisirbare Verbindung $(CN)^2KAg$ ein, welche in 8 Theilen Wasser, auch in Weingeist löslich ist und durch Kali (Kaliumhydroxyd) oder durch Chlornatrium nicht zerlegt wird, wohl aber durch Silberoxyd. Wenn daher in einer wässerigen, blausäurehaltigen Flüssigkeit durch Zusatz von KOH in geringem Ueberschusse die Bildung von CNK, Cyankalium, veranlasst wird, so entsteht kein Niederschlag, wenn man Silbernitrat beifügt, sondern folgender Austausch findet statt:

(a) $$\underset{\text{Cyankalium}}{2\,CNK} \cdot \underset{\text{Silbernitrat}}{NO^3Ag} = \underset{\text{Kaliumnitrat}}{NO^3K} \cdot \underset{\text{Silberkaliumcyanid}}{(CN)^2AgK}$$

Auf je 2 Mol. CNH, d. h. auf $2 \times 27 = 54$ Theile Blausäure wird 1 Mol. $NO^3Ag = 170$ Th. in Lösung gehen. So wie dieses Verhältniss überschritten ist, bewirkt jeder Tropfen Silberlösung einen Niederschlag von Silberoxyd, welcher die Zersetzung eines Theiles der aufgelösten Verbindung $(CN)^2AgK$ zur Folge hat:

(b) $$Ag^2O \cdot OH^2 \cdot 2\,(AgK\,2\,CN) = 2\,KHO \cdot 4\,CNAg$$

Das unlösliche Cyansilber zeigt die Beendigung der Reaction (a) an. Da diese durch Chlornatrium nicht gehindert wird, so ist es einfacher, von vornherein eine geringe Menge Chlornatrium zuzusetzen. Nach Beendigung der Reaction (a) findet der erste weiter zufliessende Tropfen Silberlösung nicht mehr unverbundenes Cyankalium vor, wird sich also sofort mit dem Chlornatrium umsetzen: $NaCl \cdot NO^3Ag = NO^3Na \cdot AgCl$. Der Niederschlag von Chlorsilber zeigt daher noch unmittelbarer das Ende der Reaction (a) an.

Der geringe Blausäuregehalt des Bittermandelwassers setzt bei der volumetrischen Bestimmung der Blausäure die Anwendung der Zehntelsilberlösung voraus, d. h. 17 g Silbernitrat zu 1 Liter gelöst. 1 ccm derselben entspricht $0{,}0054$ g Blausäure, weil auf 170 g Silbernitrat 54 g CNH Blausäure kommen und 1 ccm Zehntellösung nur $\frac{170}{10\,000}$ Silbernitrat enthält. Man nimmt 54 g Bittermandelwasser, fügt Aetzkali, eine Spur Kochsalz und einige Cubikcentimeter Weingeist zu, letzteren um eine klare Flüssigkeit zu erhalten, und lässt die Zehntelsilberlösung unter Umrühren zufliessen, bis eben eine bleibende Trübung eintritt. Die verbrauchten Cubikcentimeter Silberlösung geben an, wie viel mal $0{,}0054$ g CNH in den untersuchten 54 g Bitter-

Digitized by Google

mandelwasser enthalten waren d. h. sie drücken den Procentgehalt an Cyanwasserstoff aus, wenn das Komma um 2 Stellen nach links gerückt wird. Gesetzt, es seien $11_{,0}$ C. C. Silberlösung verbraucht worden, so waren in 54 g enthalten $11 \times 0_{,00054} = 0_{,0594}$ g Blausäure, also in 100 g $0_{,11}$. Die verbrauchten C. C. Silberlösung würden direct den Procentgehalt angeben, wenn $0_{,54}$ g Bittermandelwasser zur Prüfung abgewogen worden wären; da 100 mal mehr verwendet wurde, so ist die gefundene Procentzahl durch Verrückung des Kommas mit 100 zu dividiren. 100 g eines Bittermandelwassers von $0_{,11}$ pC. müssen also auf 110 g verdünnt werden, um nach Vorschrift der Pharmacopöe in 1000 Th. nur 1 Th. Cyanwasserstoff zu enthalten. — Bei diesen Prüfungen kann das Bittermandelwasser bequemer gemessen werden, wobei jedoch seinem specifischen Gewichte Rechnung zu tragen ist. Der Weingeistzusatz, welcher die Haltbarkeit der für sich leicht zersetzbaren Blausäure erhöhen soll, verringert das specifische Gewicht des Wassers auf etwa $0_{,98}$. Nach Bestimmung desselben berechnet man wie viele C C Bittermandelwasser abgemessen werden müssen, um 54 g zu geben.

Statt des Silbernitrates kann man sich zur volumetrischen Bestimmung des Cyans auch einer Lösung von $12_{,47}$ g Kupfervitriol in 1 Liter bedienen. Wird dieselbe zu Bittermandelwasser getropft, welchesmit Ammoniak versetzt ist, so verschwindet die zunächst auftretende Blaufärbung, indem leicht lösliches farbloses Cuprocyanammonium entsteht. Ist alles Cyan dazu verwendet, so wird weiter einfliessende Kupferlösung durch das Ammoniak blau gefärbt, das Ende der Reaction also durch einen auffallenden Farbenwechsel sehr scharf bezeichnet. Doch leidet die Sicherheit dieser Methode an dem Übelstande, dass sie in verschiedener Weise verlaufen kann, was bei dem eigenthümlichen Verhalten des Ammoniaks zu Kupfer und der Neigung mancher Cupriverbindungen in Cuproverbindungen überzugehen, nicht überraschend ist. Das Cuprocyanammonium $Cu^2(CN)^4\,2NH^4$ entsteht vielleicht anfangs, aber jedenfalls löst sich sehr bald CN ab, indem Cuprocyanür Cu C N entsteht und zugleich Harnstoff gebildet wird.

$2CN \cdot 2NH^3 \cdot OH^2$ können liefern $\underset{\text{Harnstoff.}}{CO(NH^2)^2} \cdot \underset{\text{Cyanammonium.}}{CN(NH^4)}$

Wenn auch diese Reactionen in so verdünnten Auflösungen der Blausäure, wie sie im Bittermandelwasser vorliegen, in nur geringem Masse eintreten mögen, so gibt doch die Bestimmung vermittelst Kupfer nicht genaue Resultate.

Nach der Zersetzungsgleichung p. 44 muss aus 1 Mol. Amygdalin

Digitized by Google

= 511 hervorgehen 1 Mol. Bittermandelöl C^7H^6O = 106; enthielten die bittern Mandeln, welche zur Destillation genommen werden, $3_{,13}$ pC Amygdalin, so müssten 100 Th. Mandeln $0_{,68}$ ätherisches Öl liefern. Das Destillat beträgt mindestens 80 Theile, wird also zur Auflösung des Öles nicht hinreichen, selbst wenn es beträchtlich weniger, das Destillat dagegen erheblich mehr beträgt. 1 Theil Bittermandelöl bedarf nämlich ungefähr 300 Theile Wasser zur Auflösung; das Destillat wird durch fein zertheiltes Öl trübe, wenn man es damit schüttelt und erst allmählich tritt nach dem Stehen Klärung ein, indem die Öltropfen zu Boden sinken oder auch theilweise in Benzoësäure übergehen, welche noch weniger löslich ist als das Öl.

Nach der Abscheidung des Cyanwasserstoffes tritt der Geruch des Bittermandelöls erst recht deutlich hervor.

In reinem Zustande ist es farblos, von $1_{,043}$ spec. Gew., ohne Rotationsvermögen; es siedet bei 180°, geht bei Luftzutritt in Benzoësäure (§ 106) über und verbindet sich wie andere Aldehyde auch mit Bisulfiten. Bittermandelöl, z. B. mit gesättigter Lösung von Natriumbisulfit geschüttelt, liefert sofort Krystallblättchen der Verbindung:

$$2\,(C^7H^6O,\ SO^3NaH) + OH^2$$

Das blausäurefreie Bittermandelöl zeigt nur in starken Dosen schädliche Wirkungen; die Giftigkeit des Bittermandelwassers beruht auf dem Gehalte an Blausäure. Da diese für sich nicht sehr haltbar ist, so wird ein Zusatz von Weingeist bei der Destillation des Bittermandelwassers vorgeschrieben. In verdünnter wässeriger Lösung ist indessen die Blausäure weniger veränderlich; die geringe Menge Weingeist kann von keinem grossem Einflusse auf die Blausäure sein und wird höchstens die Löslichkeit des Öles ein wenig befördern.

Nitrobenzol, $C^6H^5(NO^2)$, eine bei 205° siedende gelbliche, giftige Flüssigkeit von $1_{,20}$ spec. Gew. bei 0°, riecht dem Bittermandelöl ähnlich und wird unter dem Phantasienamen *Mirbanöl* besonders zum Parfümiren von Seifen verwendet. Sie löst sich in 1500 Th. Wasser zu einer deutlich *süss schmeckenden* Flüssigkeit; wird dieselbe nach Zusatz eines Tropfens Salpetersäure während einiger Stunden in einem lose verstopften Kölbchen auf 60° gehalten, so büsst sie ihren Geruch nicht ein. Aus Bittermandelwasser, das man gleich behandelt, dampft die Blausäure ab, das Bittermandelöl geht in Benzoësäure über und der Kolbeninhalt verliert seinen Geruch und Geschmack. Hierdurch ist ein mit Nitrobenzol gefälschtes Bittermandelwasser

Digitized by Google

oder Kirschlorbeerwasser zu erkennen. Man kann dasselbe auch mit Wasserstoff zusammenbringen, wodurch das Nitrobenzol, nicht aber das Bittermandelöl alsbald den Geruch verliert. Zu diesem Zwecke schüttelt man das Wasser mit Zinkfeile, fügt etwas verdünnte Schwefelsäure bei, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ein und zieht den Rückstand mit heissem Weingeist aus, wodurch man *Anilinsulfat* $SO^4H^2(C^6H^5NH^2)^2$ in Lösung bringt. Nach dem Verdunsten des Alcohols wird dasselbe in Wasser gelöst und färbt sich auf Zusatz von Chlorkalk vorübergehend schön violett.

Geschichte. Die schädliche Wirkung der bittern Mandeln wurde schon im Alterthum beobachtet. SCHEELE stellte 1783 (aus Blutlaugensalz) zuerst die Blausäure dar; im Bittermandelwasser wurde sie 1802 durch den Apothekergehülfen BOHN in Berlin erkannt. Dass die Blausäure giftig ist, zeigte jedoch erst GEHLEN 1803.

Das Amygdalin, 1837 von WÖHLER und LIEBIG entdeckt, war das erste Beispiel einer Verbindung, welche durch Spaltung Zucker liefert.

§ 18. KIRSCHLORBEERWASSER.

Darstellung. 12 Th. frischer zerschnittener und zerquetschter Blätter des *Prunus Lauro-Cerasus* L werden mit 36 Wasser und 1 Weingeist der Destillation unterworfen und 10 Theile Destillat gesammelt oder so viel, dass das Product in 1000 Th. 1 Theil Cyanwasserstoff enthält.

Vorgang. Der Körper, welcher in den Kirschlorbeerblättern das blausäurehaltige Benzaldehyd, Kirschlorbeeröl, liefert, ist das amorphe hygroscopische *Laurocerasin*, dessen Spaltung in der lebenden unverletzten Pflanze nicht stattfindet; der Strauch haucht keine Blausäure aus, wohl aber lässt sich das Auftreten derselben in folgender Art erkennen, so wie ein Blatt auch nur mit einer Nadel gestochen wird. Taucht man einen Streifen Papier in eine Kupfervitriollösung (1 in 2000 Wasser) und bestreicht ihn nach dem Trocknen mit einem frischen weingeistigen Auszuge des Guaiakholzes, so nimmt er durch die geringste Spur Blausäure oder gelöster Cyanmetalle blaue Farbe an. Auf so hergerichtetes Papier wirkt ein unverletzter Kirschlorbeerzweig nicht, aber die Blaufärbung beginnt nach der geringsten Verletzung der Rinde oder eines Blattes.

Vermuthlich wird das Laurocerasin durch einen in Folge der Verletzung aus besonderen Zellen austretenden Eiweisskörper in ähnlicher Weise gespalten wie das Amygdalin der

Digitized by Google

bittern Mandeln. Das Laurocerasin lässt sich mit Wahrscheinlichkeit auffassen als einschliessend die Elemente

von Amygdalin (entwässert)	$C^{20} H^{27} N O^{11}$
Amygdalinsäure	$C^{20} H^{28} O^{13}$
und 6 Mol. Wasser	$H^{12} O^{6}$
	$\mathbf{C^{40} H^{67} N O^{30}}$

Amygdalinsaures Baryum wird erhalten durch Kochen von Amygdalin mit Barytwasser; aus der Auflösung fällt man das Baryum als Sulfat, worauf nach vorsichtigem Eindampfen hygroscopische Kryställchen der Amygdalinsäure anschiessen.

Durch das Eiweiss der süssen Mandeln (Emulsin) wird das Laurocerasin langsamer zersetzt als das Amygdalin; wenn ersteres auch nur 1 Mol. Cyanwasserstoff liefert, so würden $38{,}_5$ Theile Laurocerasin 1 Th. Cyanwasserstoff erzeugen:

$$\underset{\text{Blausäure}}{27} : \underset{\text{Laurocerasin}}{1041} = 1 : x$$

$$x = 38{,}_5$$

Nach dem Trocknen liefern die Kirschlorbeerblätter nur noch wenig Blausäure und Benzaldehyd.

Es gibt noch eine grosse Anzahl Pflanzen der verschiedensten Familien, welche ebenfalls blausäurehaltige Destillate liefern und vielleicht auch Laurocerasin enthalten.

Die beiden Hauptbestandtheile des Kirschlorbeeröles sind dieselben, wie die des Bittermandelöles, doch wird ersteres oft von rother Farbe erhalten oder nimmt sie bald an.

Die *Prüfung* wird in derselben Weise ausgeführt, wie die des Bittermandelwassers. Die Kirschlorbeerblätter liefern im Durchschnitt $0{,}_{120}$ bis $0{,}_{170}$ pC Cyanwasserstoff, 12 Theile also ungefähr $0{,}_{017}$ N C H, welche in mindestens 10 Th. Destillat enthalten sein, also in den meisten Fällen mehr als den vorgeschriebenen Gehalt darstellen werden. Nach der Verdünnung auf $^1/_{1000}$ Blausäuregehalt ist das Destillat arzneilich dem Bittermandelwasser gleich zu achten.

Geschichte. Die Giftigkeit der Kirschlorbeerblätter war im vorigen Jahrhundert wohl bekannt und das Kirschlorbeerwasser seit 1773 gebräuchlich; der Apotheker SCHRADER in Berlin zeigte 1803, dass es Blausäure enthalte.

Digitized by Google

§ 19. FERROCYANKALIUM.

Bildung. Wenn man stickstoffreiche organische Stoffe mit Pottasche glüht, so wird aus einem Theile der letzteren Kalium reducirt und gleichzeitig findet Vereinigung des Stickstoffes mit Kohlenstoff zu Cyan statt, welche sich ebenfalls nur auf einen geringen Theil des in Arbeit genommenen Stickstoffes beschränkt. Cyan und Kalium treten vorwiegend zu Cyankalium K C N zusammen, welches bei Luftabschluss unter den in Frage stehenden Umständen die Schmelzhitze ohne Zersetzung aushält, so dass es z. B. aus der erkalteten Masse durch kochenden Weingeist von 50 Gew. Proc. Alcoholgehalt ausgezogen werden kann.

Die in der Industrie zur Darstellung des Ferrocyankaliums verwendeten thierischen Stoffe enthalten bis gegen 4 pC. Schwefel; ausser Cyankalium bildet sich daher in der Schmelze auch eine geringe Menge Kaliumsulfocyanat neben Schwefelkalium:

$$\underset{\text{Pottasche}}{4\,CO^3K^2} + 7\,S = 4\,CO^2 + \underset{\text{Kohlensäure}}{SO^4K^2} + \underset{\text{Kaliumsulfat}}{6\,KS}$$
$$\text{Schwefelkalium}$$

und:
$$2\,KS + KCN = K^2S + \underset{\text{Kaliumsulfocyanat}}{CNSK}$$

Schwefelkalium K^2S, gemengt mit anderen Sulfiden des Kaliums, wird auch aus dem Kaliumsulfat der rohen Pottasche gebildet:

$$K^2SO^4 + 2\,C = 2\,CO^2 + K^2S$$

Die Schmelzung geschieht in eisernen Gefässen, sogenannten Birnen oder Muffeln, auf welche das Schwefelkalium, auch wohl zum Theil das Schwefelcyankalium, stark einwirkt und Schwefeleisen bildet; letzteres wird durch Zusatz von Eisenfeile oder Hammerschlag zu der Beschickung befördert.

Nach dem Schmelzen wird das Cyankalium in wässeriger Lösung durch das Schwefeleisen rasch in Ferrocyankalium verwandelt:

$$\underset{\text{Cyankalium}}{6\,KCN} + \underset{\text{Schwefeleisen}}{FeS} = \underset{\text{Schwefelkalium}}{K^2S} + \underset{\text{Ferrocyankalium}}{K^4Fe(CN)^6}$$

Aber auch ohne die Vermittelung des Schwefeleisens erfolgt die Bildung des Blutlaugensalzes (Ferrocyankalium) sehr leicht, wenn die Auflösung der Schmelze, die „Blutlauge", mit Eisen oder einem Eisensalze digerirt wird:

Digitized by Google

$$\underset{\text{Cyankalium}}{6\,KCN} \cdot Fe \cdot 2\,OH^2 = \underset{\text{Aetzkali}}{2\,KOH} \cdot 2\,H \cdot \underset{\text{Blutlaugensalz}}{K^4Fe(CN)^6}$$

oder: $$6\,KCN \cdot \underset{\text{Eisenvitriol}}{FeSO^4} = \underset{\text{Kaliumsulfat}}{K^2SO^4} \cdot K^4Fe(CN)^6$$

Bei der Leichtigkeit, womit sich nach § 16 p. 42 der Schwefelkohlenstoff in Schwefelcyanammonium überführen lässt, ist es denkbar, auf letzteres die Gewinnung von Blutlaugensalz zu stützen. Schwefelcyanammonium wird zunächst durch Schwefelkalium in Schwefelcyankalium verwandelt:

$$\underset{\text{Schwefelcyanammonium}}{2\,NH^4CNS} \cdot \underset{\text{Schwefelkalium}}{K^2S} = \underset{\text{Schwefelammonium}}{(NH^4)^2S} \cdot \underset{\text{Schwefelcyankalium}}{2\,KCNS}$$

Letzteres mit Eisen geglüht liefert Ferrocyankalium:

$$6\,KCNS \cdot 6\,Fe = \underset{\text{Schwefeleisen}}{5\,FeS} \cdot K^2S \cdot \underset{\text{Blutlaugensalz}}{K^4Fe(CN)^6}$$

Doch ist dieses Verfahren noch nicht in fabrikmässigem Betriebe üblich.

Darstellung. Zur Fabrikation des Ferrocyankaliums dienen die verschiedensten thierischen Rohstoffe, z. B. Haare, Hörner, Klauen, Hufe, Abfälle von Wolle und Leder, heutzutage kaum mehr das Blut, welches jetzt zur Darstellung von Thierkohle und Eiweiss lohnendere Verwendung findet. Der Stickstoffgehalt jener Materialien schwankt zwischen 4 bis 16 pC. Man beginnt mit der Verkohlung derselben in gusseisernen Kesseln, durch deren Deckelröhren der grösste Theil des Stickstoffes in Form von Ammoniak und Ammoniumcarbonat weggeht und zu besonderer Verarbeitung aufgefangen wird. Der Rückstand, dessen Gewicht und Beschaffenheit je nach der während der Verkohlung eingehaltenen Temperatur sehr verschieden ausfällt, beträgt gewöhnlich 30 bis 40 pC. und enthält noch ungefähr 5 pC. Stickstoff.

Das Verhältniss der dieser Kohle zuzusetzenden Pottasche richtet sich nach dem Stickstoffgehalte der erstern; häufig werden gleiche Theile Pottasche und verkohlter Thierstoffe genommen und etwa $^1/_{20}$ der Gesammtmasse an Eisen zugegeben. Die Kohle gemengt mit dem Eisen, sofern dergleichen von vornherein zugesetzt wird, trägt man nach und nach in die glühende Pottasche ein; es gelingt dadurch, die sehr lebhafte Einwirkung zu regeln und das Übersteigen der Schmelze zu verhüten. Der Zusatz des Eisens, trägt sehr zur Schonung der eisernen Gefässe bei, obwohl dieselben trotzdem stark angegriffen werden.

Digitized by Google

Nachdem die Masse gründlich gemischt und vollkommen in Fluss gerathen ist, wird sie während des Erkaltens ausgeschöpft. An der Luft beginnt sie bald zu zerfliessen, Kohlensäure anzuziehen und Cyanwasserstoff und Ammoniak zu entwickeln:

$$\underset{\text{Cyankalium}}{2\,KCN \cdot OH^2 \cdot CO^2} = \underset{\text{Kaliumcarbonat.}}{K^2CO^3} \cdot \underset{\text{Blausäure}}{2\,CNH}$$

Man laugt daher die Schmelze sehr rasch mit heissem Wasser aus, aber immerhin findet beim Eindampfen der Blutlauge unvermeidlich Ammoniakentwickelung statt, besonders wenn dem Cyankalium nicht genug Eisen dargeboten wird. Das Ammoniak entsteht auf Kosten des Cyankaliums beim Kochen mit Wasser:

$$KCN \cdot 2\,OH^2 = \underset{\text{Ameisensaures Kalium.}}{CHO^2K} \cdot NH^3,$$

sein Auftreten trägt dazu bei, die Ausbeute an Ferrocyankalium weit unter das Mass herabzudrücken, welches der in Arbeit genommenen Menge Pottasche und dem Stickstoffgehalte des Materiales entspräche; ebenso wirkt auch das Schwefelcyankalium, welches nur zum kleinern Theil entschwefelt und in Ferrocyankalium übergeführt wird.

Auf den Gang und das Ergebniss der Fabrikation hat die vorherige Verkohlung der Thierstoffe nicht besonderen Einfluss; ob dieselbe ausgeführt wird oder unterbleibt, ist Sache der ökonomischen Berechnung.

Die zuerst erhaltenen Krystalle des Salzes werden durch Umkrystallisiren gereinigt.

Zusammensetzung.

Fe	56	15,12	Krystallisirt		
4 K	156	42,14	$K^4Fe(CN)^6$	368	87,12
6 CN	156	42,14	$3\,OH^2$	54	12,88
$K^4Fe(CN)^6$	368	100,0	$K^4Fe(CN)^6 + 3\,OH^2$	422	100,0

Eigenschaften. Je reiner die Lauge ist, um so dunkler gelbe Krystalle werden erhalten; kleinere oder weniger reine pflegen heller gefärbt zu sein. Das Salz ist geneigt, in grossen Octaëdern des quadratischen Systems mit stark entwickelter basischer Endfläche aufzutreten, welche von weicher blätteriger Beschaffenheit und 1,83 spec. Gew. sind. Sie lösen sich in 4 Th. Wasser von 15°, in 2 Th. bei Siedhitze, nicht in Weingeist auf; die salzig schmeckende Auflösung ist nicht giftig.

Von 60° ab verliert das Salz an Gewicht; aus kleinern Mengen entweicht das Krystallwasser bei 100° vollständig, wenn man das Pulver umrührt.

Digitized by Google

Bei abgehaltener Luft schmilzt das entwässerte Blutlaugensalz vor der Glühhitze und zersetzt sich:

$$K^4 Fe(CN)^6 \text{ gibt } \underset{\text{Kohleneisen.}}{FeC^2} \cdot 2\,N \cdot 4\,\underset{\text{Cyankalium}}{KCN}$$
Stickstoff.

Bei Luftzutritt entsteht cyansaures Kali, welches sich noch leichter bildet, wenn z. B. Bleioxyd mit gepulvertem entwässertem Ferrocyankalium geschmolzen wird:

$$K^4 Fe(CN)^6 \cdot 4\,PbO = FeC^2 \cdot 2\,N \cdot 4\,Pb \cdot 4\,KCNO$$

Durch Chlor oder Brom wird dem in Wasser gelösten Ferrocyankalium in der Kälte K entzogen; es geht dadurch in Ferridcyankalium, *rothes Blutlaugensalz*, über:

$$K^4 \overset{II}{Fe}(CN)^6 \cdot Br = \underset{\text{Ferridcyankalium}}{K^3 \overset{III}{Fe}(CN)^6} \cdot \underset{\text{Bromkalium}}{KBr}$$

Ein Überschuss von Brom oder Chlor gibt ein grünes, niederfallendes Pulver (Berlinergrün) $FeFe^2(CN)^8$, welches leicht in Berlinerblau übergeht und auch schon aus Blutlaugensalz bei längerer Einwirkung von Säuren entsteht; schliesslich scheint sich die Verbindung $K^2Fe(CN)^6$ zu bilden.

Im gelben Blutlaugensalz ist das Eisen zweiwerthig $\overset{II}{Fe}$, wie in den Eisenoxydulsalzen enthalten, nämlich mit 2 CN verbunden; im rothen Blutlaugensalze dreiwerthig $\overset{III}{Fe}$, wie in den Oxydsalzen. Hier kommen 3 CN auf 1 At. Eisen.

Durch verdünnte Schwefelsäure wird aus dem Ferrocyankalium die Hälfte des Cyangehalts in Form von Blausäure freigemacht:

$$\text{(a)}\quad 2\,(K^4FeC^6N^6) \cdot 3\,SO^4H^2 = \underset{\text{Kaliumsulfat}}{3\,SO^4K^2} \cdot \underset{\text{Weisser Absatz}}{2\,KFeC^3N^3} \cdot 6\,CNH$$

Concentrirte Schwefelsäure wirkt ganz anders:

$$K^4 Fe(CN)^6 \cdot 6\,SO^4H^2 \cdot 6\,OH^2$$
$$= FeSO^4 \cdot 2\,K^2SO^4 \cdot 3\,\underset{\text{Ammoniumsulfat}}{(NH^4)^2SO^4} \cdot 6\,\underset{\text{Kohlenoxydgas}}{CO},$$

indem der Cyanwasserstoff augenblicklich zerfällt:

$$2\,CNH \cdot SO^4H^2 \cdot 2\,OH^2 = 2\,CO \cdot (NH^4)^2SO^4$$

Fügt man bei völligem Abschlusse von Sauerstoff einer kalten Lösung von Ferrocyankalium in 5 Th. Wasser reine concentrirte Salzsäure zu und schüttelt mit Aether, so scheiden sich Krystallblättchen von Ferrocyanwasserstoffsäure aus:

$$K^4Fe(CN)^6 \cdot 4\,HCl = \underset{\text{Chlorkalium}}{4\,KCl} \cdot \underset{\text{Ferrocyanwasserstoffsäure}}{H^4Fe(C^3N^3)^2}$$

Digitized by Google

Man löst die Masse in Weingeist und mischt langsam Äther bei, wodurch weisse geruchlose, stark sauer schmeckende Krystalle der Säure erhalten werden, welche nach dem Trocknen in geschlossenem Gefässe beständig sind. An der Luft, besonders rasch in erwärmter Lösung, zersetzt sich die Säure unter Entwickelung von Cyanwasserstoff. Ihre Salze, in denen 4 **H** durch Metalle, und zwar durch eines oder gleichzeitig durch mehrere ersetzt sind, zeichnen sich meist durch Haltbarkeit aus, wie das Ferrocyankalium zeigt.

In Eisenoxydulsalzlösungen erzeugt Ferrocyankaliumlösung bei Luftabschluss weisse Niederschläge, worin statt H^4 entweder $K^2\overset{\cdot\cdot}{|}Fe$ oder $\overset{\cdot\cdot}{||}Fe^2$ enthalten ist:

$$\underset{\text{Kalium-Ferro-Ferrocyanür}}{Fe\ K^2\ Fe\ (C^3\ H^3)^2} \quad \text{oder} \quad \underset{\text{Ferro-Ferrocyanür}}{Fe\ Fe^2\ (C^3\ H^3)^2}$$

Die erstere Verbindung ist dieselbe, welche durch verdünnte Schwefelsäure nach Gleichung (a) p. 54 entsteht; beide oxydiren sich bei Sauerstoffzutritt sogleich zu blauen Ferrid-Ferrocyanüren. Eine solche Verbindung ist das *Berlinerblau* $Fe^7\ C^{18}\ N^{18} = \overset{\cdot\cdot\cdot}{Fe^4}\ (\overset{\cdot\cdot}{Fe}\ C^6\ N^6)^3$, das durch Ferrocyankalium in Ferrisalzen niedergeschlagen wird:

$$\underset{\text{Ferrocyankalium}}{3\ K^4\ \overset{\cdot\cdot}{Fe}\ (C^3\ N^3)^2} \cdot \underset{\text{Ferrichlorid}}{2\ \overset{\cdot\cdot\cdot}{Fe^2}\ Cl^6} = 12\ K\ Cl \cdot \underset{\text{Berlinerblau}}{Fe^7\ C^{18}\ N^{18}}$$

$Fe^7\ C^{18}\ N^{18}$ ist zu betrachten als $\overset{\cdot\cdot}{Fe^3}\ 2\ \overset{\cdot\cdot}{Fe^2}\ (C^3\ N^3)^6$

d. h. 3 Molekel Ferrocyanwasserstoffsäure, worin 12 H durch 4 At. dreiwerthigen Eisens ersetzt sind.

Das Eisen ist in der Ferrocyanwasserstoffsäure, in ganz anderer Weise enthalten, als etwa im Eisenvitriol oder Eisenchlorür (Ferrochlorür); es lässt sich weder in der Eisenblausäure (Ferrocyanwasserstoffsäure) noch in den löslichen Salzen derselben auf nassem Wege durch die gewöhnlichen Reagentien auf Eisenoxydul nachweisen.

Aus dem schon erwähnten rothen Blutlaugensalze, Ferridcyankalium, kann ebenfalls die entsprechende Säure $H^3\ Fe\ (C^3\ N^3)^2$ oder $H^6\ Fe^2\ (C^3\ H^3)^4$ in Krystallen erhalten werden. Die Auflösungen ihrer Salze liefern mit Ferrosalzen, nicht Ferrisalzen, blaue Niederschläge, worin H^6 durch 3 At. zweiwerthigen Eisens $3\ \overset{\cdot\cdot}{Fe}$, ersetzt sind:

Digitized by Google

$$\underset{\text{Rothes Blutlaugensalz}}{K^6 \overset{III}{Fe^2} (C^3 H^3)^4} \cdot 3 \underset{\text{Eisenvitriol}}{\overset{II}{Fe} SO^4} = 3 \underset{\text{Schwefelsaures Kalium}}{K^2 SO^4} \cdot \underset{\text{Blauer Niederschlag (Turnbull's Blau).}}{\overset{II}{Fe^3} (\overset{III}{Fe^2} C^{12} N^{12})}$$

Der letzteren Formel scheint jedoch im Grunde auch das Berlinerblau zu entsprechen und der nach der Formel $Fe^7 (C N)^{18}$ darin angenommene Mindergehalt an Eisen (im Vergleiche mit Turnbull's Blau) nur Folge von Oxydation zu sein. Hiernach würden diese beiden blauen Verbindungen eigentlich zusammenfallen.

Prüfung. Das Blutlaugensalz enthält gewöhnlich Kaliumsulfat, auch wohl Bicarbonat oder Carbonat; seine Lösung in 20 Wasser wird alsdann durch Baryumsalze gefällt werden, alkalisch reagiren und auf Zusatz von Säuren brausen. Sind diese Verunreinigungen so unbedeutend, dass durch Baryt nur eben eine Trübung entsteht, so wird sich das Salz durch Umkrystallisiren leicht reinigen lassen. — Der wirkliche Gehalt an Ferrocyankalium wird vermittelst Kaliumpermanganatlösung titrirt, indem man durch Salzsäure aus einer gewogenen Menge Blutlaugensalz die Ferrocyanwasserstoffsäure in Freiheit setzt und sie durch das Permanganat zu Ferridcyanwasserstoffsäure oxydirt:

$$2\, H^4 Fe (C^3 N^3)^2 \cdot O = OH^2 \cdot H^6 Fe^2 (C^3 N^3)^4$$

Die Ausführung geschieht wie die Bestimmung des Ferrosulfates im Eisenvitriol.

Geschichte. Diesbach erhielt 1710 zufällig Berlinerblau, indem er alkalische Abfälle, die ihm von Dippel überlassen worden waren, mit Eisenvitriol zusammenbrachte. Dippel ermittelte die Bedingungen, unter denen das Alkali die Eigenschaft erhalten hatte, den blauen Niederschlag zu erzeugen, dessen Darstellung er geheim hielt. Sage 1772 und Bergman 1775 gaben an, dass das Blutlaugensalz, das blau fällende Princip, in fester Form isolirt werden könne; Scheele schlug es 1784 aus wässeriger Lösung mit Weingeist nieder. Gay-Lussac stellte 1815 das Cyan dar.

§ 20. FERROCYANZINK.

Darstellung. 4 Theilen Zinksulfat, gelöst in 90 Wasser, werden 3 Ferrocyankalium in 30 Wasser beigemischt. Nachdem der Niederschlag sich abgesetzt und die darüber stehende

Digitized by Google

Flüssigkeit nur noch wenig trübe erscheint, wird diese abgezogen, filtrirt, der zuletzt aufgegebene Niederschlag ausgewaschen und in gelinder Wärme getrocknet.

Vorgang. Die 4 At. Kalium des Ferrocyankaliums werden durch 2 At. Zink verdrängt, wenn lösliche Zinksalze mit Ferrocyankalium zusammenkommen; 1 Mol. Ferrocyankalium = 422; 2 Mol. Zinksulfat $ZnSO^4 + 7\ OH^2 = 2 \times 287 = 574$. — $422 : 3 = 574 : x$

$x = 4_{108}$

Die obige Vorschrift enthält also einen unerheblichen Überschuss an Ferrocyankalium; die Umsetzung erfolgt, vom Wasser abgesehen, nach der Gleichung:

$$K^4Fe(CN)^6 \cdot 2\,SO^4Zn = 2\,SO^4K^2 \cdot Zn^2Fe(CN)^6$$

Zusammensetzung.	2 Zn	130	$32_{,8}$
	Fe	56	$14_{,11}$
	6 CN	156	$39_{,14}$
	3 OH^2	54	$13_{,17}$
$Zn^2Fe(C^3N^3)^2 + 3\ OH^2$		396	$100_{,0}$

Eigenschaften. Ferrocyanzink ist ein weisses geruchloses amorphes Pulver, das sich nicht in Wasser, Ammoniak oder verdünnten Säuren löst.

Beim Glühen im Glasrohr entweichen brennbare alkalische Dämpfe von Cyanammonium; der Rückstand enthält Zinkoxyd, Eisenoxyd, Kohlenstoffeisen, auch wohl, wie es scheint, Kohlenstoffzink und hinterlässt beim Auflösen in Salzsäure braune kohlige Flocken. Da es nur schwer gelingt, das Präparat von den letzten Spuren mit niedergerissenen Blutlaugensalzes oder Kaliumsulfates zu befreien, so pflegt der Glührückstand alkalisch zu reagiren.

Beim Kochen mit etwas stärkerer Schwefelsäure oder Salzsäure gibt das Ferrocyanzink Blausäure und Berlinerblau.

Das Ferrocyanzink ist nicht giftig und kann durch die eben hervorgehobenen Eigenschaften leicht von dem gefährlichen Cyanzink unterschieden werden.

CYANZINK.

Darstellung. Cyanzink wird als amorpher Niederschlag erhalten, wenn Cyanwasserstoffsäure in Zinkacetat-Lösung oder Cyankalium in die Auflösung eines Zinksalzes gegossen wird. Zinkoxyd, das man mit Blausäure schüttelt, verwandelt sich

Digitized by Google

ebenfalls in Cyanzink. Es ist ein weisses geschmackloses Pulver von der Formel $Zn(CN)^2$, das sich schon in Essigsäure unter Entwickelung von Blausäure löst und giftig wirkt. Cyanzink löst sich, im Gegensatze zum Ferrocyanzink, in Ammoniak, indem Doppelcyanüre und Zinkoxyd-Ammoniak entstehen; Ammoniaksalze lösen beim Erwärmen das Cyanzink ebenfalls leicht auf.

Beim Glühen im Glasrohre entweicht Cyan; der schwärzliche Rückstand enthält immer noch unzersetztes Cyanzink und gibt beim Uebergiessen mit Salzsäure Blausäure.

§ 21. SENFÖL. — OLEUM SINAPIS.

Darstellung. Aus gepulvertem, von fettem Öle befreitem oder auch nicht entöltem Samen des schwarzen Senfs *Brassica nigra* KOCH; ebenso gut dient auch der indische oder Sarepta-Senf, *Brassica juncea* HOOKER ET THOMSON.

Die Samen werden mit ungefähr 6 Th. kalten Wassers eingeweicht und hierauf der Destillation unterworfen, so lange Öl übergeht; kupferne Blasen sind in Betracht des Schwefelgehaltes des Öles hierbei nicht verwendbar.

Man erhält $^1/_2$ bis $^3/_4$ pC Öl und reinigt es durch Zusammenschütteln mit gepulvertem Chlorcalcium, Abgiessen und Rectificiren. Das mit Senföl gesättigte Wasser wird mit Vortheil zur nächsten Destillation verwendet.

Vorgang. Der Keim der Senfsamen enthält das krystallisirbare *Sinigrin*, auch *myronsaures Kalium* genannt, welches in wässeriger Lösung mit dem ebenfalls gelösten Eiweisskörper (Myrosin) des Senfs zusammengebracht eine Spaltung erleidet, woraus erst das Senföl hervorgeht.

Es entsteht nämlich:

Senföl	C^4	H^5		N	S	
Rechtstraubenzucker	C^6	H^{12}				O^6
und Kaliumbisulfat		H	K	S	O^4,	
deren Elemente zu Sinigrin	C^{10}	H^{18}	K	N	S^2	O^{10}

verbunden waren. Auffallender Weise geht hiernach der Zerfall des Sinigrins ohne Wasseraufnahme vor sich.

Die Bedingungen zu dieser Spaltung des Sinigrins sind ähnlich denjenigen beim Auftreten des Bittermandelöles (§ 17 p. 44). Die Samen müssen zerkleinert, d. h. von der Umhüllung durch die sehr dichte Samenschale befreit sein und anfangs in kaltes Wasser gebracht werden. Unterwirft man sie unzer-

Digitized by Google

kleinert der Destillation oder trägt man das Pulver sogleich in siedendes Wasser oder in Weingeist, in stark alkalisches, oder in stark saures Wasser, so wird kein Senföl gebildet; auch durch Salicylsäure oder Phenol kann die Senfölbildung gehemmt werden.

Durch Auskochen der gepulverten Samen mit Weingeist von 80 Gewichtsprocenten Alcohol wird Sinigrin in Lösung gebracht: die daraus gewonnenen geruchlosen Krystallnadeln sind unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform, geben aber mit Wasser eine neutrale Lösung von kühlendem, bitterem Geschmacke. Mit gelöstem Senfeiweiss (Myrosin) zusammengebracht, welches aus den von Sinigrin befreiten Samen oder aus weissem Senf dargestellt wurde, nimmt die Sinigrinlösung sofort in der Kälte, sogar bei 0°, Senfölgeruch und wegen des Bisulfates stark saure Reaction an; bisweilen scheidet sich auch durch theilweise Zersetzung des Senföles Schwefel in milchiger Form aus:

$$\underset{\text{Senföl}}{C^4 H^5 NS} = \underset{\text{Cyanallyl}}{C^3 H^5 CN} \cdot S$$

Es ist nicht möglich, eine Spaltung des Sinigrins in der Art durchzuführen, dass Kali und eine Säure entstände, welche die übrigen Elemente des Sinigrins enthielte; die Bezeichnung myronsaures Kalium erscheint daher weniger zutreffend für das Sinigrin.

Das Moleculargewicht des Senföles ist = 99, das des Sinigrins = 415; angenommen, der Senf liefere 0,6 pC Senföl, so müsste er entsprechend 2,5 pC Sinigrin geben. In Wirklichkeit gelingt es nicht, mehr als $^1/_4$ dieser Menge in reiner Form abzuscheiden.

Zusammensetzung.	4 C	48	4 Vol.	C	Dampf	3,332
	5 H	5	5 „	H	Gas	0,346
	N	14	1 „	N	Gas	0,970
	S	32	1 „	S	Dampf	2,211
S C N ($C^3 H^5$)		99	2 Vol.	Senföldampf		6,859
			1 „	„		3,429

Eigenschaften. Das Senföl ist, frisch rectificirt, farblos, sonst gelblich, von eigenthümlichem scharfem Geruch und Geschmack, äusserlich und noch mehr innerlich heftig wirkend. Spec. Gew. 1,036 bei 0°, 1,021 bei 15°, Siedepunkt 148°; es ist ohne Wirkung auf die Polarisationsebene, nicht erstarrungsfähig und löst sich in 900 Th. (nicht in 50!) Wasser von 15° ziemlich klar; frisches Öl löst sich weniger als lange aufbewahr-

Digitized by Google

tes; mit Weingeist und mit Schwefelkohlenstoff mischt es sich immer.

Rührt man eine sehr geringe Menge Senföl ohne zu schütteln und unter steter Abkühlung allmählich in 3 Th. concentrirte Schwefelsäure, so büsst die Mischung den Senfölgeruch ein, gibt schwefelige Säure aus, verdickt sich oder krystallisirt zum Theil nach einigen Stunden, färbt sich aber nur unbedeutend dunkler.

Erwärmt man kurze Zeit 2 Th. Senföl, 1 Th. absoluten Alcohol, 7 Th. Ammoniak von $0{,}960$ spec. Gew. in geschlossenem Rohre auf 100° oder digerirt man das Gemisch bei 40° und concentrirt es nach einigen Stunden im Wasserbade, so schiesst in der Kälte Thiosinammin an:

$$\underset{\text{Senföl}}{C^3\,H^5\,C\,N\,S} + \underset{\text{Ammoniak}}{N\,H^3} = \underset{\text{Thiosinammin}}{C^4\,H^8\,N^2\,S}$$

Die Mutterlauge liefert beim Eindampfen eine trockene Krystallmasse von Thiosinammin, welchem die Schärfe des Senföls abgeht und nur ein Lauchgeruch zukommt; es schmeckt bitter und ist nicht giftig.

Durch Natrium, welches man in der Kälte mit Senföl knetet, wird letzteres nicht gefärbt, nimmt aber bald Lauchgeruch an. Gibt man Wasser zu, so lässt sich darin mit Nitroprussidnatrium Schwefelnatrium nachweisen; Eisenchloridlösung zeigt *nicht* Bildung von Schwefelcyankalium an. Kalium greift das Senföl weit stärker an und färbt es dunkel. Dampft man einen Tropfen Senföl langsam mit alkoholischem Natron oder Kali zur Trockne ein, so enthält der Rückstand ebenfalls Schwefelmetall. Quecksilberoxyd mit Senföl und Weingeist digerirt, wird bald schwarz; weit langsamer schwärzt sich metallisches Quecksilber.

Prüfung. Aetherische und *fette Oele*, welche dem Senföle zugesetzt wären, würden durch die erwähnte Vermischung mit Schwefelsäure gefärbt werden, besonders wenn derselben vorher unter Abkühlung noch 1 Theil Salpetersäure beigemischt worden war. Manche ätherische Oele würden sich auch durch das ihnen eigene Rotationsvermögen erkennen lassen und das Senföl specifisch leichter machen.

Phenolartige Körper würden sich durch die Färbung verrathen, welche sie in verdünntem weingeistigem Eisenchlorid hervorrufen; Senföl wird dadurch nicht verändert.

Schwefelkohlenstoff, volle 100 Grade niedriger siedend als Senföl, lässt sich abdestilliren, durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure von Senföl befreien und nach § 16 p. 42 erkennen. — *Chloroform* geht bei 62° auch schon über; die geringe

Digitized by Google

Menge mit verdampften Senföles ist durch concentrirte Schwefelsäure dem Chloroform zu entziehen und dieses durch die Nitrilreaction § 36 nachzuweisen. — Absoluter *Alcohol*, bei 78° siedend, verringert das specifische Gewicht des Senföles zu beträchtlich, um als Fälschungsmittel verwendbar zu sein. Wenn das Destillat eines mit Weingeist versetzten Senföles mit Glycerin geschüttelt wird, so geht derselbe in letzteres über, kann durch Rectification abgeschieden und nach § 28 erkannt werden.

Künstliches Senföl, wenn auch im wesentlichen chemisch mit dem aus Senf erhaltenen übereinstimmend, wirkt schwächer und kann vorerst nicht statt des letztern dienen. Es unterscheidet sich durch den Geruch, welcher in unangenehmer Weise entgegentritt, wenn man einen Tropfen auf Löschpapier verdunsten lässt; derselbe scheint von Schwefelverbindungen (des Allyls?) herzurühren, welche erst bei ungefähr 180° sieden. Nicht leicht kommen in künstlichem Senföl Schwefelkohlenstoff und *Blausäure* vor. Letztere kann durch Schütteln des Oeles mit Wasser in dieses übergeführt und darin erkannt werden, indem man z. B. der Flüssigkeit Aetznatron zusetzt, sie mit Eisenvitriol schüttelt, dem man etwas Eisenchlorid beifügt und hierauf das Gemisch mit Salzsäure übersättigt; bei Gegenwart von Blausäure würde sich nun Berlinerblau abscheiden.

§ 22.

Theoretische Beziehungen. Der Sinn der Reactionen (b) und (c), § 16, p. 42, bleibt derselbe, wenn statt des Ammoniaks ein Monalkylamin wirkt, d. h. ein Ammoniak, worin 1 Atom H durch ein Alkyl (Alcoholradical) verdrängt ist, wie zum Beispiel etwa durch Aethylamin $\overbrace{\text{H} \cdot \text{C}^2\text{H}^5 \cdot \text{H}}^{\text{N}}$ Das letztere tritt nun in die neue Verbindung über; anstatt des Sulfocarbaminates $\text{C}\begin{pmatrix}\text{NH}^2\\ \text{NH}^4\end{pmatrix}\text{S}^2 = \text{CS}(\text{NH}^4\text{S})\text{NH}^2$ bildet sich das entsprechende Alkylaminsalz $\text{C}\begin{pmatrix}\text{NHC}^2\text{H}^5\\ \text{NH}^3\text{C}^2\text{H}^5\end{pmatrix}\text{S}^2 = \text{CS}(\text{NH}^3\text{C}^2\text{H}^5\text{S})\text{NHC}^2\text{H}^5$

Wenn man derartige Verbindungen mit Quecksilbersalzen oder Silbersalzen erwärmt, so scheiden sich Schwefelmetall und Schwefelwasserstoff ab, während das Alcoholradical theilweise mit CNS, zu sogenanntem *Senföl* verbunden wird, z. B.

Digitized by Google

$\left.\begin{matrix} C(NH^2, C^2H^5)^2S^2 \\ C(NH^2, C^2H^5)^2S^2 \end{matrix}\right\}$ 2 Mol. sulfocarbaminsaures Aethylamin geben mit $2\,NO^3Ag$:

$$\underset{\text{Schwefelsilber}}{Ag^2S \cdot SH^2} \cdot \underset{\text{Salpetersaures Aethylamin}}{2\,NO^3NH^3(C^2H^5)} \cdot \underset{\text{Aethylsenföl.}}{2\,(CSN \cdot C^2H^5)}$$

Das Aethylsenföl ist aufzufassen als Verbindung des einwerthigen Aethyls mit dem Stickstoff, dessen 2 übrige Affinitäten an Kohlenstoff gebunden sind. Letzterer ist seinerseits in Betreff der beiden übrigen Affinitäten auf den Schwefel angewiesen:

$$\begin{matrix} N - (C^2H^5) \\ \| \\ C = S \end{matrix}$$

Die verschiedenen Alcoholradicale lassen sich dergestalt mit Schwefelcyan zu „Senfölen" vereinigen; das aus dem Sinigrin austretende Senföl enthält das Radical Allyl:

$$\begin{matrix} N - (C^3H^5) \\ | \\ C = S \end{matrix}$$

Das entsprechende Monalkylamin, d. h. das Allylamin $\overbrace{H.C^3H^5.H}^{N}$ geht aus der Einwirkung von Wasserstoff auf Senföl hervor, wenn es in weingeistiger Lösung mit Zink und Chlorwasserstoff zusammengestellt wird:

$$\underset{\text{Senföl (Schwefelcyanallyl)}}{(C^3H^5)\,CNS} \cdot 5\,HCl \cdot 2\,Zn$$

$$= \underset{\text{Zinkchlorid.}}{2\,ZnCl^2} \cdot \underset{\substack{\text{Methylsulfaldehyd.} \\ \text{(Schwefelmethen)}}}{CH^2S} \cdot \underset{\text{Salzsaures Allylamin}}{NH^2(C^3H^5)\,HCl}$$

und nebenbei auch:

$$\underset{\text{Senföl}}{(C^3H^5)CNS} \cdot 9\,HCl \cdot 4\,Zn = \underset{\text{Sumpfgas}}{4\,ZnCl^2 \cdot CH^4 \cdot SH^2} \cdot \underset{\text{Salzsaures Allylamin}}{NH^2(C^3H^5)HCl}$$

Beim Abdampfen der Auflösung bleibt Zinkchlorid und salzsaures Allylamin; aus letzterem wird durch Destillation des Rückstandes mit Kali die Base frei gemacht und in Oxalsäurelösung aufgefangen. Oxalsaures Allylamin bildet luftbeständige Krystalle, welche leicht weiter gereinigt werden können und reines Allylamin liefern. Dieses riecht nach Lauch und Ammoniak und siedet bei 58°.

Schon Salzsäure für sich vermag in hoher Temperatur in geschlossenem Rohre das Senföl in derselben Richtung zu zerlegen, ja sogar Wasser allein reagirt ebenso:

Digitized by Google

$$(C^3H^5)CNS \cdot HCl \cdot 2\,OH^2 = CO^2 \cdot SH^2 \cdot \underset{\text{Salzsaures Allylamin}}{NH^2(C^3H^5)HCl}$$

Bei der Auflösung von Senföl in concentrirter Schwefelsäure entsteht gleichfalls Allylaminsulfat, ausserdem aber auch Sulfokohlenoxyd (Kohlenoxysulfid):

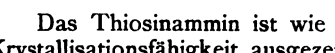
$$2(C^3H^5.CNS) \cdot SO^4H^2 \cdot 2\,OH^2 = \underset{\text{Allylaminsulfat}}{(NH^2C^3H^5)^2SO^4H^2} \cdot 2\,SCO$$

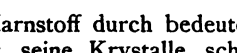
Das Sulfokohlenoxyd lässt sich leicht nachweisen, wenn man das aus der Mischung sich entwickelnde Gas (welches ausserdem auch schwefelige Säure enthält) durch eine mit festem Aetznatron gefüllte Röhre führt. Es bildet sich Natriumcarbonat und Schwefelnatrium:

$$\underset{\text{Sulfokohlenoxyd}}{SCO} \cdot 4\,NaOH = CO^3Na^2 \cdot Na^2S \cdot 2\,OH^2$$

Das Schwefelnatrium erkennt man vermittelst Natriumnitroprussid.

Die Senföle vereinigen sich mit Ammoniak und Alkylaminen zu geschwefelten Harnstoffen, Thioharnstoffen; ein solcher ist das p. 60 erwähnte Thiosinammin, welches sich von dem gewöhnlichen Harnstoffe in leicht ersichtlicher Weise unterscheidet:





Das Thiosinammin ist wie der Harnstoff durch bedeutende Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet; seine Krystalle schmelzen bei 74 °. Noch ausgezeichneter krystallisirt der entsprechende mit Hülfe von Anilin $\overset{N}{\underset{H.C^6H^5.H}{\frown}}$ (Phenylamin) dargestellte Harnstoff.

Dem Allylthioharnstoff oder Thiosinammin wird durch Digestion mit frisch gefälltem Bleihydroxyd oder Quecksilberoxyd der Schwefel entzogen, wobei eine stark alkalische Basis, das *Sinammin*, auftritt:

$$\cdot\, HgO = OH^2 \cdot HgS \cdot \underset{\text{Sinammin}}{C^4N^2H^6}$$

Digitized by Google

Das Sinammin ist Ammoniak, welches statt eines H die Gruppe Allyl und statt eines zweiten H Cyan enthält:

$$\overbrace{\text{CN} \cdot \text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{H}}^{\text{N}}$$

Der Schwefel hat ziemliche Neigung, aus dem Senföle selbst schon auszutreten, wodurch Cyanallyl entsteht. Dieser Zerfall des Öles geht langsam vor sich, wenn es mit Wasser aufbewahrt wird, rascher bei wiederholter Destillation desselben mit Wasser. Das Sinigrin liefert bei der Spaltung unter Umständen auch sogleich Cyanallyl, daher letzteres mitunter im Senföl zu finden ist.

Cyanallyl riecht angenehm lauchartig, schmeckt gewürzhaft, besitzt ein specifisches Gewicht von $0{,}_{835}$ bei 15° und siedet bei 119°. An diesen Eigenschaften kenntlich, würde es im Senföle nachzuweisen sein, wenn man dasselbe nach p. 60) in Thiosinammin verwandelt. Das Cyanallyl würde unverändert flüssig zurückbleiben, wenn das Thiosinammin durch freiwillige Verdunstung auskrystallisirt. Cyanallyl enthaltendes Senföl löst sich reichlicher in Wasser und muss auch ein geringeres specifisches Gewicht zeigen. Beim Erwärmen mit Kali liefert das Cyanallyl Ammoniak und Crotonsäure:

$$\underset{\text{Cyanallyl}}{\text{C}_3\text{H}_5\,\text{CN}} \cdot \text{KOH} \cdot \text{OH}_2 = \text{NH}_3 \cdot \underset{\text{Crotonsaures Kalium}}{\text{C}_3\text{H}_5\,\text{COOK}},$$

weshalb das Cyanallyl als *Crotonitril* zu bezeichnen ist.

Der Austritt des Schwefels aus dem Senföl wird ferner durch Digestion mit frisch gefälltem Bleihydroxyd in hohem Grade begünstigt:

$$\underset{\text{Senföl}}{2\,\text{C}_3\text{H}_5\,\text{CNS}} \cdot \underset{\text{Bleihydroxyd}}{3\,\text{Pb(OH)}_2}$$

$$= 2\,\text{OH}_2 \cdot \underset{\text{Bleicarbonat}}{\text{CO}_3\text{Pb}} \cdot \underset{\text{Schwefelblei}}{2\,\text{PbS}} \cdot \underset{\text{Sinapolin}}{\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}}$$

Das Sinapolin ist ein gut krystallisirender Dialkylharnstoff:

$$\overbrace{\text{NH(C}_3\text{H}_5)\ \underset{\|}{\text{C}}\ \text{O}\ \text{NH(C}_3\text{H}_5)}$$

Erhitzt man 4 Theile Glycerin mit 1 Th. krystallisirter Oxalsäure auf 190°, so bildet sich neben anderen Producten auch Monoformin, welches alsbald in Allylalcohol, Kohlensäure und Wasser zerfällt:

$$\underset{\text{Monoformin}}{\text{C}_3\text{H}_5\begin{cases}(\text{OH})_2\\ \text{O.COH}\end{cases}} = \text{CO}_2 \cdot \text{OH}_2 \cdot \underset{\text{Allylalcohol}}{\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})}$$

Digitized by Google

Lässt man Brom und rothen Phosphor auf den Allylalcohol einwirken, so entsteht Bromallyl:

$$4\,C_3H_5OH \cdot 5\,Br \cdot P = \underset{\text{Phosphorsäure}}{PO_4H_3} \cdot HBr \cdot 4\,\underset{\text{Bromallyl}}{C_3H_5Br}$$

Letzteres, in Weingeist gelöst, setzt sich bei sehr guter Abkühlung mit Rhodanammonium der Hauptsache nach folgendermaassen um:

$$C_3H_5Br \cdot NH_4SCN = \underset{\text{Bromammonium.}}{NH_4Br} \cdot \underset{\text{Schwefelcyanallyl}}{C_3H_5SCN}$$

Statt des Bromallyls kann auch Jodallyl und statt des Ammoniumsulfocyanats (Rhodanammoniums) das Kaliumsalz angewendet werden, so dass Jodkalium als Nebenproduct erhalten wird.

Das Allylsulfocyanat, Schwefelcyanallyl oder Rhodanallyl ist isomer mit dem Senföl, riecht nach Lauch und Blausäure und nimmt den Kopf ein. Sein specifisches Gewicht ist bei $0° = 1{,}071$, bei $15° = 1{,}056$. Vom Senföl unterscheidet es sich ferner dadurch, dass seine weingeistige Lösung in ammoniakalischem Silbernitrat keinen Niederschlag erzeugt und dass es sich mit Ammoniak nicht verbindet. Erwärmt man Rhodanallyl mit Weingeist und Kali, so gibt die Flüssigkeit nach dem Ansäuren mit Eisenchlorid die Rhodanreaction. Dieselbe tritt auch ein bei einem Senföle, welches bei 0° entsteht; im Senfbrei wird in niedriger Temperatur also wohl neben dem eigentlichen Senföle auch etwas Rhodanallyl gebildet.

Rhodanallyl siedet bei 161°, aber das Thermometer sinkt rasch auf 148°, indem ersteres sich in Senföl verwandelt, was auch schon in der Sommerwärme allmählich ohne weiteres geschieht. Senföl wird in der That in angedeuteter Art fabrikmässig gewonnen. Der Unterschied in dem Aufbau dieser beiden isomeren Verbindungen lässt sich folgendermassen versinnlichen:

Senföl . . . . . $S = C = N - C_3H_5$

Sulfocyanallyl . . $C_3H_5 - S - C \equiv N$

Ferneres Vorkommen des Senföles und verwandter Verbindungen. Der Meerrettig, die Wurzel von *Cochlearia Armoracia* L, liefert gleichfalls Schwefelcyanallyl, ebenso die Wurzeln von *Reseda lutea* L und *Reseda luteola* L und wie es scheint auch die Wurzeln und Samen mancher *Acacia*-Arten, z. B. *A. lophantha* Willd. aus Australien. Manche Cruciferen ausser dem Senf geben bei der Destillation Senföl neben Schwefelallyl $S\begin{cases} C_3H_5 \\ C_3H_5 \end{cases}$. Letzteres allein wird ferner aus dem Knoblauch erhalten. Dass hingegen das gleichfalls schwefelreiche Öl der Asa foetida nicht hierher

Digitized by Google

gehört, ist schon dadurch angedeutet, dass es die Polarisationsebene stark nach links dreht.

Geschichte. Das Senföl scheint schon ungefähr um 1660 von NICOLAS LE FEBVRE bemerkt worden zu sein.

Es fehlt in den Pharmacopöen des vorigen Jahrhunderts, obwohl BOERHAAVE 1732 es als „acre et igneum vere" dem milden, durch Pressen des Senfs erhaltenen fetten Öle gegenüber hervorhob. MURRAY beschrieb ersteres 1794 als sehr scharf und schwerer als Wasser. THIBIERGE erkannte 1819 dessen Schwefelgehalt; aus seinen und aus eigenen Versuchen schloss GUIBOURT 1830, dass das Öl im Senfsamen nicht fertig gebildet enthalten sei. Der Vorgang, auf welchem das Auftreten desselben beruht, wurde hauptsächlich 1863 von WILL und KÖRNER aufgeklärt. Inzwischen hatten ZININ, sowie auch BERTHELOT und DE LUCA, 1855 die künstliche Darstellung des Senföles aus Jodallyl und Schwefelcyankalium ausgeführt. In Betreff der Brauchbarkeit desselben hat die Praxis ihr letztes Wort noch nicht gesprochen.

§ 23. LÖFFELKRAUTÖL.

Spiritus Cochleariae der Pharmacopöen wird dargestellt durch Destillation von 8 Th. frischem Löffelkraut mit 3 Weingeist und 3 Wasser und Auffangen von 4 Theilen. Im Destillate ist das Öl aufgelöst, da das Kraut davon nur ungefähr $^1/_3$ pro Mille liefert. Es besteht der Hauptsache nach aus $SCN.C^4H^9$ einem Senföle, welches an Stelle des Allyls die Gruppe C^4H^9, Butyl, enthält. Reines *Butylsenföl* zeigt $o_{,942}$ specifisches Gewicht und siedet bei 160°. Es liefert unter den bei Allylsenföl § 22 p. 62 erwähnten Umständen Butylamin $\overbrace{H\ C^4H^9\ H}^{N}$, welches bei 63° siedet, neben Sulfokohlenoxyd. Mit Ammoniak zusammentretend, bildet es den dem Thiosinammin entsprechenden Monalkylthioharnstoff $\overbrace{NH^2\ S\ NH(C^4H^9)}^{C}$ dessen Krystalle bei 134° schmelzen.

Es giebt vier verschiedene Butylalcohole, $C^4H^{10}O$ von abweichendem Bau; aus dem *secundären* dieser Alcohole, welchem die Structur $CH^3.CH^2.CH(OH).CH^3$ zukommt, lässt sich ein Butylamin $NH^2(C^4H^9)$ darstellen, dessen Butylgruppe, künstlich an SCN gebunden, ein mit dem Butylsenföl der Cochlearia übereinstimmendes Öl liefert. Aus den übrigen Butylalcoholen gehen procentisch gleich zusammengesetzte, aber verschieden aufgebaute Senföle hervor und noch vielmehr

Digitized by Google

weichen die zugehörigen Thioharnstoffe in ihren Eigenschaften von einander ab.

Geschichte. Löffelkrautgeist war schon Anfangs des XVII. Jahrhunderts in Deutschland officinell; das Öl wurde 1683 in der Hofapotheke zu Dresden gehalten.

Den Bau desselben ermittelte HOFMANN 1874.

V. Vom Methan (Sumpfgas) abstammende KOHLENWASSERSTOFFE.

§ 24. PETROLEUMÄTHER.

In vielen Gegenden treten gasförmige oder flüssige Kohlenwasserstoffe, meist Ethane, aus dem Erdinnern zu Tage; in grösster Menge liefert jetzt West-Pennsylvanien (die Grafschaften Clarion, Butler, Venango) solches „Petroleum", dessen ungeheuere Ablagerungen durch einen grossen Theil Nord-America's verbreitet und vermuthlich aus massenhaften Anhäufungen von Meeresalgen hervorgegangen sind. — Methan, Aethan, Butan sind bei 0° gasförmig, erst die höheren Ethane vom Pentan C^5H^{12} bis etwa zum Hekdekan $C^{16}H^{34}$ sind bei 17° flüssig und bilden den Hauptbestandtheil des americanischen Petroleums. Durch fractionirte Destillation, wozu in Cleveland, Pittsburg und New-York die grossartigsten Einrichtungen getroffen sind, werden die leicht flüchtigen Ethane abgeschieden und unter dem Namen *Petroleumäther* derjenige Antheil verstanden, welcher zwischen 50 und 60° übergeht und bei 15° bis 17° ein sp. G. von 0,670 bis 0,675 besitzt. Bei 60° sieden der Petroläther von 0,650 bis 0,700 sp. G., wird auch wohl als *Canadol* bezeichnet, doch sind alle diese Begriffe sehr schwankend; die Reihenfolge der Destillationsantheile pflegt in America gewöhnlich mit dem bei 18 bis 37° siedenden *Rhigolen* zu beginnen, welchem sich anschliessen: *Gasolin* (50 bis 70°), *Naphtha* (80 bis 150°), Lampenöl oder *Kerosinöl* (170°), mineralisches Walratöl oder *Sperm-Öl* (220°), *Schmieröl*, *Lubricating oil* (300°). Die specifischen Gewichte dieser Öle steigen von ungefähr 0,60 bis 0,88.

Die Pentane sieden zwischen 30 und 40°, die Hexäne zwischen 60 und 70°, so dass also haupstächlich diejenigen Ethane im Petroleumäther vertreten sind, welche den Formeln

Digitized by Google

des Pentans C^5H^{12} und Hexans C^6H^{14} entsprechen; in geringerer Menge sind darin auch niedrigere sowohl als höhere Glieder der Reihe der Ethane (Dialkyle oder Paraffine) vorhanden; völlige Trennung dieser Ethane in grossem Masstabe ist selbst durch zweckmässigste fractionirte Kühlung nicht möglich.

Die nach dem Petroleumäther übergehenden Kohlenwasserstoffe finden unter dem Namen *Benzin* technische Verwendung, hauptsächlich als Lösungsmittel für Fette. Noch höher siedende Ethane versteht man unter dem Namen *Ligroïn*; zwischen 150° bis 280° wird das zur Beleuchtung dienende, etwas fluorescirende *„Petroleum"* erhalten und noch weiterer Reinigung vermittelst Schwefelsäure und Aetzlauge unterworfen. Es beträgt durchschnittlich 75 pC des rohen Öles. Bei noch weiter gesteigerter Temperatur gehen die bei gewöhnlicher Temperatur festen Ethane, die *Paraffine* im engeren Sinne, über und schliesslich enthalten die eisernen Retorten, in welchen diese Destillation in ungeheurem Masstabe ausgeführt wird, eine dichte Kohle.

Unter dem Namen *Vaselin* hat seit 1875 ein salbenartiges Paraffin (Schmelzpunct ungefähr 35°, Siedepunct gegen 200°) als Ersatzmittel des Fettes Eingang in die Receptur gefunden.

Benzin.

Das *Benzin* der meisten Pharmacopöen ist der bei 60° bis 80° abdestillirende Antheil des americanischen Petroleums. Die verschiedenen Hexane C^6H^{14} sieden bei 68 bis 70°, die Heptane C^7H^{16} bei 90 bis 98° und die specifischen Gewichte der verschiedenen hierher gehörigen Körper liegen ungefähr zwischen 0,66 und 0,70. Die Bezeichnung Benzin, welche ursprünglich dem Benzol beigelegt wurde, ist wegen der Geruchsähnlichkeit und wegen des einigermassen übereinstimmenden Lösungsvermögens und Siedepunktes auf diese Gemenge aus dem Petroleum übertragen worden, welche nach ihrer chemischen Natur von dem *Benzol* (Siedepunct 80,5°) gänzlich verschieden sind.

In dem sogenannten Benzin des Handels werden also besonders die erwähnten Ethane zu erwarten sein, welche in zahlreichen isomeren Modificationen, das Hexan z. B. in 5, das Heptan in 11 verschiedenen Formen auftreten können.

Die Trennung dieser einander sehr ähnlichen Flüssigkeiten ist bis jetzt nur insofern gelungen, als eben in dem amerikanischen Petroleum einige dieser isomeren Ethane erkannt worden sind.

Die *Prüfung* des Benzins und des Petroleumäthers kann daher nur in dem Nachweise bestehen, dass die Waare ein

Digitized by Google

derartiges Gemenge und nicht aus Steinkohlentheeröl oder aus Braunkohlentheeröl gewonnen ist; beide letztere enthalten in der Regel Substanzen, welche im Stande sind, aus Silberlösung Metall oder auch Schwefelsilber abzuscheiden. Benzin mit weingeistiger ammoniakalischer Silbernitratlösung erwärmt, darf dieselbe nicht verändern. Schwefelhalige Substanzen erkennt man durch Kochen des Benzins oder Petroleumäthers mit blankem Natrium; nach dem Abgiessen der Flüssigkeit gibt man vorsichtig Wasser zu und prüft mit Nitroprussidnatrium auf Schwefelmetall. Annähernd lässt sich auch die Reinheit des Petroleumbenzins beurtheilen durch kurzes Zusammenschütteln desselben mit gleichviel kalter concentrirter Schwefelsäure, wobei weder bedeutende Erhitzung, noch starke Färbung eintreten darf.

Petroleum.

Das in Italien, z. B. bei Amiano in der Emilia, vorkommende *Petroleum*, *Petroleum italicum*, ist röthlich, fluorescirt sehr schön blau und besitzt einen besondern Geruch. Die bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Ethane, Methan, Aethan, Propan, Butan, auch die bei 30° flüssigen Pentane, vielleicht selbst die Hexane, scheinen dem Steinöl von Amiano zu fehlen, da es erst gegen 90° in volles Sieden gelangt. Das rohe Petroleum von Amiano färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure sehr stark; wird diese Behandlung oft wiederholt, so erhält man endlich ein beim Schütteln mit der Säure sich nicht mehr färbendes Öl.

Geschichte. Die auffallenden Eigenschaften der Erdöle waren schon der alten Welt sehr wohl bekannt; Petroleum wurde in den mittelalterlichen Apotheken gehalten wie auch die verwandten dunkel gefärbten, stark riechenden und mehr oder weniger festen *Asphalt*-Arten, welche in der Natur neben dem Petroleum vorkommen.

Die Fluorescenz des letztern wurde schon 1762 von MUSSCHENBROEK hervorgehoben.

Die unermesslichen Ablagerungen von Petroleum in Pennsylvanien, besonders im Oil-creek-Thale, wurden erst 1859 durch den Obersten DRAKE energisch angebohrt und liefern nun jährlich ungefähr 10 Millionen Fässer.

§ 25. PARAFFIN.

Vorkommen. Die höchsten Glieder der Reihe der Ethane kommen in der Natur nicht nur in niedrigern Ethanen gelöst als Erdöl, Petroleum, Steinöl vor, sondern auch in vielen Gegen-

Digitized by Google

den in fester Form für sich abgelagert. Gemenge solcher höherer Ethane sind z. B. der *Ozokerit*, eine dunkelbraune oder grünlich gefärbte, zwischen 56° und 63° schmelzende, stark bituminös riechende Masse, welche in grosser Menge in der Moldau, in Siebenbürgen und Galizien vorkommt, sowie das *Neft-gil* oder *Kir* der mittlern ostcaspischen Küstenländer.

Bildung. Durch trockene Destillation sehr vieler organischer Stoffe werden Ethane, darunter auch die höheren erhalten, welche man als *Paraffin* bezeichnet, wenn ihr Schmelzpunkt höher als etwa 40° — 45° liegt. Wachs und Fettarten unter andern liefern in reichlicher Menge Paraffin.

Darstellung. Zur fabrikmässigen Gewinnung von Paraffin dienen hauptsächlich Schiefer, welche organische Stoffe enthalten, die in den meisten Fällen z. Th. bereits in die Classe der Ethane gehören. Auch bei der Rectification des Petroleums wird Paraffin gewonnen, doch ist gerade das americanische Petroleum arm an Paraffin, während z. B. dasjenige von Rangun in Hinterindien (Pegu) davon bis 40 pC. enthält. Die Producte der Destillation der Schiefer oder des Petroleums werden nach dem Erstarren gereinigt, indem man ihnen die flüssigen Ethane durch Behandlung mit Petroleum oder durch Emulgirung entzieht. Zu letzterem Zwecke wird das rohe Paraffin mit Seifenlösung geknetet. Die fernere Reinigung beruht auf successiver Digestion des geschmolzenen Paraffins mit wenig concentrirter Schwefelsäure, Natronlauge und Thierkohle.

Sehr grosse Mengen Paraffin werden aus Schiefern in Addiewell zwischen Edinburgh und Glasgow und aus galizischem Ozokerit in Aussig (Böhmen) gewonnen.

Zusammensetzung.	27 C	324	85,3
	56 H	56	14,7
	$C^{27}H^{56}$	380	100,0

Manche Paraffinsorten entsprechen in ihrer Zusammensetzung diesen Zahlen, so dass darin mit einigem Rechte wohl Glieder der Ethanreihe C^nH^{2n+2} anzunehmen sind, worin n = 27.

Möglich, dass auch Glieder der Reihe C^nH^{2n} im Paraffin vorkommen; der Formel $C^{27}H^{54}$ würden in Procentn entsprechen: C 85,74 und H 14,26. Ein Genge von $C^{27}H^{56}$ und $C^{27}H^{54}$ würde daher durch die Elementaranalyse nicht zu erkennen sein.

Eigenschaften. Die festen Paraffine lassen sich bei langsamer Abkühlung warm gesättigter Lösungen in Petroleum oder Aether, Alcohol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Eisessig in weichen microscopischen, dem rhombischen System angehörigen Krystallen erhalten. In Masse ist das Paraffin durchscheinend,

Digitized by Google

unter dem Hammer klingend, weniger deutlich krystallinisch als etwa Walrat, bei gehöriger Reinigung fehlt der dem Rohparaffin sehr hartnäckig anhängende „bituminöse" Geruch ganz oder fast ganz. Die gegenwärtig in grosser Menge dargestellten Paraffine schmelzen je nach ihrer Herkunft meist zwischen 50° und 60° und lassen sich bei ungefähr 300° destilliren. Die aus Ranguntheer gewonnene Sorte schmilzt bei 61°, der Ozokerit gibt ein Paraffin, das sich bei $65_{,5}$° verflüssigt. Bei höherer Temperatur schmelzende Sorten zeigen ein höheres specifisches Gewicht als die leichter schmelzbaren; dem häufig vorkommenden Schmelzpuncte 54° entspricht z. B. ein sp. G. von $0_{,910}$. Die Ausdehnung des Paraffins beim Schmelzen ist sehr beträchtlich.

Paraffin wird erst bei stärkerem Erhitzen von concentrirter Schwefelsäure angegriffen; Salpetersäure liefert bei anhaltender Einwirkung hauptsächlich Fettsäuren, darunter auch die Paraffinsäure $C^{24}H^{48}O^2$, welche bei 46° schmilzt und sich in wenig höherer Temperatur unter Verkohlung wieder in Kohlenwasserstoffe verwandelt.

Bei längerem Erhitzen an der Luft nehmen die Paraffine Sauerstoff auf und färben sich dunkel. Von wässerigen Alkali-Lösungen wird Paraffin nicht angegriffen.

Geschichte. BUCHNER hatte schon 1820 das Paraffin im Erdöl von Tegernsee wahrgenommen, der Name Paraffin wurde aber erst 1830 durch KARL VON REICHENBACH in Blansko in Mähren einem Producte der trockenen Destillation des Buchenholztheeres beigelegt mit Bezug auf seine grosse Widerstandsfähigkeit, welche zunächst nur sehr geringe Affinitäten — parum affine — dieser Substanz erkennen liess. Der Anstoss zur fabrikmässigen Darstellung und zur technischen Verwerthung des Paraffins ging 1847 von LYON PLAYFAIR und YOUNG, sowie 1849 von REECE in Schottland aus.

VI. ALCOHOLGRUPPE.

§ 26. WEINGEIST.

Der Weingeist ist eine Mischung von Aethylalcohols mit Wasser. Von dieser schon so lange gebrauchten Aethylverbindung wurde die Bezeichnung Alcohol zunächst 1834 durch

Digitized by Google

DUMAS und PÉLIGOT auf den seit 1812 mangelhaft bekannten Holzgeist übertragen, indem sie dessen Aehnlichkeit mit dem „Alcohol" nachwiesen, ihm den Namen Methylalcohol beilegten und so den Ausdruck Alcohol zu einem allgemeinen Begriffe erhoben, unter welchen seither eine grosse Anzahl organischer Verbindungen gebracht worden ist.

Die Alcohole sind neutral, obwohl nach Art anorganischer Basen fähig, sich unter Wasseraustritt mit Säuren zu verbinden Sie enthalten ein oder n Male die Gruppe Hydroxyl O H; zieht man O H oder OH^n von der Formel eines Alcohols ab, so bleibt ein Kohlenwasserstoff, das *Alkyl* oder Radical des zugehörigen Alcohols. Alcohole mit nur einem O H heissen normale, einwerthige, einatomige oder einsäuerige, die übrigen mehrwerthige, mehratomige, mehrsäuerige; bis jetzt ist eine höhere Zahl als 6 O H nicht nachgewiesen worden.

Der Aethylalcohol gehört den *einwerthigen* Alcoholen an, deren Formel durch $C^n H^{2n+2} O$ ausgedrückt wird; das erste Glied der Reihe dieser Alcohole ist der Methylalcohol CH^4O; das zweite, der Aethylalcohol C^2H^6O, unterscheidet sich durch einen Zuwachs von CH^2 und in derselben Weise stellt sich jeder folgende Alcohol als ein um je CH^2 vermehrtes, höheres Glied derselben Classe dar, als letztes der aus Bienenwachs zu gewinnende Melissylalcohol (oder Myricylalcohol) $C^{30}H^{62}O$, der bei 85° schmilzt und nicht ohne Zersetzung destillirbar ist.

Neben dem Methylalcohol findet sich im rohen Holzgeiste in nur sehr geringer Menge ein einwerthiger Alcohol als Repräsentant einer Alcoholreihe $C^n H^{2n} O$, nämlich der Allylalcohol C^3H^6O. Das zugehörige Alkyl C^3H^5 ist, mit C S N verbunden, das gewöhnliche oder Allylsenföl.

Einer dritten Reihe einwerthiger Alcohole, ausgedrückt durch $C^n H^{2n-2} O$, scheint der Campher von Dryobalanops, (§ 133) anzugehören.

Die Reihe $C^n H^{2n-6} O$ hat Benzalcohol C^7H^8O, Toluylalcohol $C^8H^{10}O$, Cuminalcohol $C^{10}H^{14}O$ aufzuweisen.

In der nächsten Reihe $C^n H^{2n-8} O$ stehen Cinnamyl- oder Zimmtalcohol (Styron) $C^9H^{10}O$, welcher aus dem in Styrax liquida vorkommenden Styracin erhalten wird, ferner Cholesterin $C^{26}H^{44}O$ (§ 56).

Von den *zweiwerthigen* Alcoholen oder *Glycolen* sind genauer untersucht diejenigen von der Formel $C^n H^{2n+2} O^2$, z. B. das Aethylglycol $C^2H^6O^2$. Unter den *dreiwerthigen* vertritt das *Glycerin* $C^3H^8O^3$ die Formel $C^n H^{2n+n} O^3$; zu der *vier-*

Digitized by Google

werthigen ist zu rechnen der Erythrit $C^4H^{10}O^4$, welcher aus Farbflechten dargestellt wird. Den ***sechswerthigen*** Alcoholen sind zuzuzählen der *Mannit* $C^6H^{14}O^6$ und andere ihm ähnliche süsse Stoffe.

Unter den einwerthigen Alcoholen sind drei verschiedene Arten zu unterscheiden, primäre, secundäre und tertiäre. In den ***primären*** bildet die Hydroxylgruppe zunächst mit CH^2 die Gruppe $CH^2.OH$. Wirkt Sauerstoff auf einen derartigen Alcohol, so tritt aus dieser Gruppe H^2 in Form von Wasser aus und C O H gibt, mit dem Alkylreste „Aldehyd“:

$$\underset{\text{Aethylalcohol}}{C^2H^6O} \cdot O = \underset{\text{Aethylaldehyd}}{CH^4.COH} \cdot OH^2$$

Bei kräftiger Oxydation wird eine Säure gebildet, welche noch den ganzen Kohlenstoffgehalt des ursprünglichen Alcohols besitzt, z. B.

$$\underset{\text{Aldehyd}}{C^2H^3.COH} + O = \underset{\text{Essigsäure}}{CH^3.COOH}$$

In den ***secundären Alcoholen*** ist die Gruppe CH.OH anzunehmen, von welcher bei mässiger Oxydation der Rest CO übrig bleibt. Durch diese Reaction gebildete Körper heissen ***Ketone:***

$$\underset{\text{Isopropylalcohol}}{CH^3.CH(OH).CH^3} \cdot O = \underset{\text{Aceton}}{CH^3.CO.CH^3} \cdot \underset{\text{Wasser}}{OH^2}$$

Bei kräftigerer Einwirkung von Sauerstoff auf secundäre Alcohole oder Ketone entsteht nicht eine Säure von gleichem Kohlenstoffgehalte, sondern je nach Umständen mehrere an C ärmere z. B.

$$C^3H^8O \cdot 3O = OH^2 \cdot \underset{\text{Ameisensäure}}{CH^2O^2} \cdot \underset{\text{Essigsäure}}{C^2H^4O^2}$$

und weiterhin wird auch wohl die Ameisensäure zerstört.

Die *tertiären* Alcohole sind durch die Gruppe C.OH bezeichnet; bei der Oxydation dieser Alcohole erfolgt die Bildung kohlenstoffärmerer Säuren sofort. Secundäre Alcohole liefern auch leicht unter Wasserabspaltung Kohlenwasserstoffe von der Formel C^nH^{2n} z. B.

$$\underset{\text{secundärer Butylalcohol}}{C^4H^{10}O} \quad \text{gibt} \quad \underset{\text{Butylen}}{C^4H^8} \cdot OH^2$$

Wird der einfachste einwerthige normale Alcohol, der Methylalcohol, als *Carbinol* bezeichnet und durch $CH^3.OH$

Digitized by Google

ausgedrückt, so stellen sich die primären Alcohole dar als Carbinol, worin H der Methylgruppe CH_3 durch ein Alkyl vertreten ist, z. B. $CH_3.CH_2OH$ Aethylalcohol ist Methylcarbinol, $C_4H_9.CH_2OH$ Amylalcohol ist Butylcarbinol; primäre Alcohole sind also *Monalkylcarbinole.* — In den secundären Alcoholen sind zwei Wasserstoffatome des Carbinols durch Alkyle ersetzt; sie sind daher *Dialkylcarbinole* und müssen mindestens 3 Kohlenstoffatome enthalten. Das einfachste Dialkylcarbinol ist $CH_3.CHOH.CH_3$, Dimethylcarbinol, der secundäre Propylalcohol, während der primäre Propylalcohol durch $CH_3.CH_2.CH_2.OH$ ausgedrückt wird. — $CH_3.CHOH.C_2H_5$ Methyläthylcarbinol, ist der secundäre Butylalcohol, dessen § 23 p. 66 gedacht wurde; primärer Butylalcohol ist dagegen Propylcarbinol $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2OH$.

Tertiäre Alcohole sind aufzufassen als Carbinole, worin vollständiger Ersatz der drei Wasserstoffatome der Methylgruppe durch Alkyle stattgefunden hat. Die einfachsten hierher gehörigen Verbindungen müssen daher 4 Kohlenstoffatome enthalten z. B. $(CH)_3COH$ Trimethylcarbinol, ist der tertiäre Butylalcohol.

Die beiden eben genannten Propylalcohole sind procentisch gleich zusammengesetzt, so wie ihrerseits die drei Butylalcohole ebenfalls übereinstimmen. Dazu kommt überdies noch ein vierter nach dem Typus der primären zusammengesetzter Butylalcohol, daher als primärer *Isobutylalcohol* zu bezeichnen, dessen Bau, im Gegensatze zu dem schon genannten primären Normalbutylalcohol aus folgender Formel ersichtlich ist: $CH_3.CH_3.CH.CH_2OH$. Es gibt also 4 *isomere* Butylalcohole.

Der nächstfolgende Alcohol, der Pentylalcohol oder Amylalcohol $C_5H_{12}O$ kann in 8 isomeren Formen auftreten, der Hexylalcohol $C_6H_{14}O$ schon in 16. Mit der steigenden Zahl der Kohlenstoffatome wächst die Anzahl der theoretisch möglichen Fälle von Isomerie sehr rasch; wie weit die wirkliche Existenzfähigkeit dieser Verbindungen reicht, steht noch nicht fest.

Der Aufbau des *Aethylalcohols* kann nicht anders als nach der Formel $CH_3.CH_2OH$ gedacht werden. Eine Gruppe CH_4 kann darin nicht angenommen werden, weil die Affinitäten des Kohlenstoffes durch 4 H vollkommen befriedigt, eine Verbindung von CH_4 mit andern Gruppen daher unmöglich wäre. CH_5 oder CH_6 können nicht bestehen. Der Ausdruck $CH_3.O.CH_3$ würde dem Aethylalcohol procentisch ent-

Digitized by Google

sprechen und in der That ist eine Verbindung bekannt, nämlich der Methyläther, auf welchen diese Formel passt. Dieser Körper zeigt ganz andere Eigenschaften als der Aethylalcohol, ist z. B. bei Temperaturen über — 23° gasförmig. Die Formel $CH_3 . CH_2OH$ lässt sich ableiten von $CH_3 . CH_3 = C_2H_6$, Aethan oder Dimethyl, worin ein H der einen Methylgruppe durch OH ersetzt ist. Für jeden höhern einwerthigen Alcohol gilt dasselbe; jedem entspricht ein Kohlenwasserstoff, dessen empirische Formel durch Subtraction des O erhalten wird. Die ganze Reihe der alcoholbildenden Kohlenwasserstoffe, welcher das Aethan angehört, bietet die Zusammensetzung C_nH_{2n+2} dar und wird unter dem Namen der *Ethane* oder auch *Paraffine* zusammengefasst.

Das einfachste Glied dieser Reihe ist das Methan CH_4, Sumpfgas oder Grubengas, eines der höchsten bis jetzt isolirten, das Hekdekan $C_{16}H_{34}$.

Die Bildung der *einwerthigen* Alcohole $C_nH_{2n+2}O$ lässt sich daher auch erklären als Substitution eines H der Ethane durch OH; werden in gleicher Weise 2 OH eingeführt, so entstehen die *zweiwerthigen* Alcohole, oder Glykole. Gelangen 3 OH an die Stelle von H in ein Ethan, so entstehen *dreiwerthige Alcohole*, die Glycerine.

Die Ethane, mit Ausnahme des Methans, lassen sich auch betrachten als Zusammenlagerung von Alkylen, als *Dialkyle*. Aethan z. B. als Dimethyl, Butan als Diaethyl, Pentan als Methylbutyl: $CH_3 + C_4H_9 = C_5H_{12}$.

Die Ethane, die zugehörigen Alkyle und Alcohole bilden *homologe Reihen*, deren Glieder sich in ihren Eigenschaften stufenweise gesetzmässig unterscheiden.

Einige Glieder dieser drei Reihen sind z. B. die folgenden Verbindungen:

Ethane C_nH_{2n+2}		Alkyle C_nH_{2n+1}		Alcohole $C_nH_{2n+2}O$	
Methan	CH_4	Methyl	CH_3	Methylalcohol	CH_4O
Aethan	C_2H_6	Aethyl	C_2H_5	Aethylalcohol	C_2H_6O
Propan	C_3H_8	Propyl	C_3H_7	Propylalcohole	C_3H_8O
Butan	C_4H_{10}	Butyl	C_4H_9	Butylalcohole	$C_4H_{10}O$
Pentan	C_5H_{12}	Pentyl	C_5H_{11}	Amylalcohole	$C_5H_{12}O$
. . . . .		. . . . .		. . . . .	
. . . . .		. . . . .		. . . . .	
Hekdekan	$C_{16}H_{34}$	. . . . .		. . . . .	
. . . . .		. . . . .		Melissylalcohol	$C_{30}H_{62}O$

Das Methan enthält 75 pC Kohlenstoff; das wohl kaum

Digitized by Google

existenzfähige, dem Melissylalcohol entsprechende Ethan $C^{30} H^{62}$ müsste $85_{,3}$ pC Kohlenstoff enthalten.

Die *Synthese des Aethylalcohols* ist mit Hülfe des Acetylens $CH \equiv CH$ ausgeführt worden, welches unter anderm erhalten werden kann, wenn man den electrischen Flammenbogen zwischen Spitzen aus Gaskohle durch Wasserstoff schlagen lässt oder auch durch Einwirkung von Natrium oder rothglühendem Kupfer auf Chloroformdampf. In ammoniakalisches Kupferchlorür $Cu^2 Cl^2$ geleitet, ruft das Acetylengas einen rothen Niederschlag, vermuthlich $C^2 Cu H + Cu O$ hervor, welcher mit Zink und Ammoniak behandelt, Aethylen $CH^2 . CH^2$ (ölbildendes Gas) liefert. Bei anhaltendem Schütteln dieses auf andere Art leichter herstellbaren Gases mit concentrirter Schwefelsäure wird es von derselben aufgenommen, indem sich Aethylschwefelsäure (Weinschwefelsäure) bildet:

$$C^2 H^4 + S H^2 O^4 = S H (C^2 H^5) O^4.$$

Diese letztere mit Wasser gekocht, liefert Alcohol:

$$\underset{\text{Aethylschwefelsäure}}{S H (C^2 H^5) O^4} + O H^2 = \underset{\text{Schwefelsäure}}{S H^2 O^4} . \underset{\text{Alcohol}}{C^2 H^6 O}$$

Die Reaction wird durch Zusatz von Kali sehr beschleunigt:

$$\underset{\text{Aethylschwefelsäure}}{S H (C^2 H^5) O^4} . K H O = \underset{\text{Kaliumsulfat}}{S K H O^4} . C^2 H^6 O.$$

§ 27.

Kohlensäure und *Aethylalcohol* sind die Producte der Spaltung des Zuckers:

$$C^6 H^{12} O^6 = 2\, C O^2 . 2\, C^2 H^6 O$$

Dieselbe kann zwar, wenigstens in kleinem Masstabe, ohne weiteres in zuckerhaltigem Zellgewebe nachgewiesen werden, es gibt aber practisch kein anderes Mittel zu jener Zersetzung des Zuckers, d. h. zur Gewinnung von Alcohol, als die *Gährung*. In viel Wasser gelöster Zucker wird in höchst eigenthümlicher Weise durch microscopische Pilze, besonders die Saccharomyces-Arten, zersetzt.

Zur vollen Entfaltung der Lebensthätigkeit der *Hefepilze* nach dieser Richtung ist eine Temperatur von 20° bis 30° am förderlichsten und das Gedeihen der Pilze ist ferner an die gleichzeitige Gegenwart von Nährstoffen geknüpft. Als solche stehen Stickstoff und Kaliumphosphat in erster Linie; auch

Digitized by Google

Magnesium und Schwefel scheinen unentbehrlich zu sein. Der Stickstoff kann den Hefepilzen in Form von organischen oder anorganischen Ammoniumsalzen, nicht als Nitrat, geboten werden. Endlich ist auch der Zutritt von Sauerstoff Bedingung des richtigen Ganges der Gährung. Ihr Verlauf ist nicht nur durch die Art des Hefepilzes, sondern auch ganz besonders durch die Temperatur bedingt und wird auch beeinflusst durch die Gegenwart mancher anderer an der Zuckerspaltung selbst unbetheiligter Stoffe (vergl. z. B. bei Milchsäure).

Bei der Darstellung des Weingeistes aus dem Zucker der Rüben oder des Zuckerrohres wird der Rohrzucker zunächst durch die Hefe in Traubenzucker und Fruchtzucker (Laevulose) zerlegt; nur diese beiden Zuckerarten sind gährungsfähig. Hierauf findet, bei Temperaturen zwischen 0 und 35°, die Spaltung des Zuckers in der Art statt, dass Kohlensäure und Aethylalcohol die bei weitem vorherrschenden Producte sind. Die Thätigkeit der Hefepilze ist nicht unbegrenzt, obwohl dieselben jedenfalls mehr als das hundertfache Gewicht Zucker zu zerlegen vermögen. Wenn die Pilze ihre Lebensthätigkeit einstellen, so hört auch die Gährung auf.

Ausser Aethylalcohol treten unter den erwähnten Umständen andere homologe Alcohole auf, z. B. Propylalcohole, Butylalcohole, Amylalcohole, Capronalcohole $C^6H^{14}O$ (Hexylalcohole), Caprylalcohole $C^8H^{18}O$ (Octylalcohole), ferner Glycerin, Bernsteinsäure, Aldehyde. Ungefähr 6 pC des der Gährung unterworfenen Zuckers werden durchschnittlich zur Bildung dieser Nebenproducte verbraucht.

Bei der Weingährung entstehen auch Verbindungen der Alcohole mit Säuren, z. B. Essigsäure, Buttersäure, welche als Aether bezeichnet werden. Durch derartige Begleiter des Aethylalcoholes wird sein Geruch und Geschmack in hohem Grade je nach dem Gährungsmateriale beeinflusst.

Als Rohstoffe zur Gewinnung von Alcohol, zunächst mit Wasser zu „Weingeist" verbunden, können herbeigezogen werden:

a) bereits gegohrene Flüssigkeiten wie Wein, Bier, Obstwein,

b) Zucker in mehr oder weniger reiner, in fester oder flüssiger Form, welcher vor allem uns dargeboten wird von der Zuckerrübe, dem Zuckerrohr, von Sorghum saccharatum, Obst, Johannisbrot, Palmen, Melasse, Honig, Milch (Kumis),

c) andere Kohlenhydrate, welche zuerst in Zucker übergeführt werden müssen, z. B. Cellulose in Form von Flechten (Lichenin) und Sägespänen; Stärkemehl aus Cerealienfrüchten

Digitized by Google

(Gerste, Korn, Roggen, Mais, Reis) und Knollen (Kartoffel); Inulin (aus Helianthus tuberosus, Topinambur).

Das Product der Gährung gibt bei der Destillation ein Gemenge von Alcoholen, Wasser und der andern flüchtigen Stoffe.

Wasserfreier Aethylalcohol kann nicht unmittelbar daraus destillirt werden, auch wenn die Siedetemperatur des Alcohols eingehalten wird. Das Wasser hält denselben grösstentheils zurück bis zu Temperaturen, welche zwischen 78° und 100° liegen; dann reisst sich mit Wasser beladener Alcoholdampf los. Die Siedepunkte der Mischungen von Alcohol und Wasser wechseln je nach dem Verhältnisse der beiden Stoffe. Durch höchst sinnreiche Vorrichtungen ist es jedoch möglich, das Dampfgemenge zu zerlegen, zu rectificiren und dephlegmatisiren, so dass aus diesen vervollkommneten Destillationsapparaten ein Alcohol mit nur wenigen Procenten Wasser hervorgeht. Gleichzeitig werden auch namentlich diejenigen andern Alcohole, besonders Amylalcohol, beseitigt, welche den „Fuselgeruch" des rohen Weingeistes bedingen.

Die Grossindustrie liefert hauptsächlich Weingeist, welcher in 100 Gewichtstheilen etwa 85 bis 90 Theile Alcohol enthält. Das Wasser kann dem Weingeist entzogen werden, wenn man ihn wiederholt mit geglühtem kohlensaurem Kalium oder mit Chlorcalcium oder Aetzkalk zusammenschüttelt und rectificirt. Zur Beseitigung der letzten Spuren von Wasser dienen auch wohl entwässerter Kupfervitriol oder Aetzbaryt. Den wasserfreien Weingeist pflegt man als absoluten Alcohol zu bezeichnen.

Zusammensetzung des Aethylalcohols.

2 C	24	52,12	2 Vol.	C Dampf	1,658
6 H	6	13,10	6 „	H	0,4216
O	16	34,78	1 „	O	1,1106
$CH^3.CH^2OH$	46	100,00	2 Vol.	Alcohol	3,1180
			1 „	„	1,1590

Eigenschaften. Der Alcohol ist selbst bei den niedrigsten bis jetzt erreichten Temperaturen noch flüssig. Bei 0° beträgt sein spec. Gew. 0,809, bei 15° 0,793; er siedet bei 78,4° unter 760 mm Luftdruck.

Seine Dampfspannung beträgt

bei	15°	32 mm
„	30°	78 „
„	80°	812 „
„	100°	1694 „

Manche Gase und Dämpfe werden von Alcohol in grösserer Menge aufgenommen als von Wasser. Bei 0° absorbirt der-

Digitized by Google

selbe 18 Volumina Schwefelwasserstoff, das Wasser nur 4. 1 Volumen Alcohol von 0° verschluckt 327 Volumina Schwefligsäure-Anhydrid SO^2; Wasser vermag nur 69 aufzunehmen. Alcohol ist in allen Verhältnissen mischbar mit Wasser, Glycerin, Aether, Chloroform, mit sehr vielen ätherischen Ölen, besonders mit den sauerstoffhaltigen. Durch sein Lösungsvermögen für unzählige in Wasser weniger oder nicht lösliche Substanzen ist der Alcohol, selbst der wässerige, von jeher ein unentbehrliches Lösungsmittel gewesen. Er vermag die Alcaloïde, Campherarten, die meisten Harze und organischen Säuren zu lösen, nicht aber in erheblicher Menge die fetten Öle, mit Ausnahme des Ricinusöles. Die meisten Carbonate und Sulfate, auch manche Chlorüre sind in Alcohol unlöslich.

Bei der Mischung von Alcohol mit Wasser tritt schwache Wärmeentwickelung und Zusammenziehung ein; am stärksten ist dieses der Fall, wenn 46 Theile Alcohol mit 54 Wasser, entsprechend der Formel $C^2H^6O + 3\,OH^2$, gemischt werden.

$C^2H^6O = 46$; 46 g Alcohol $= \frac{46}{0{,}793} = 58$ cc
$3\,OH^2 = 54$; 54 „ Wasser $= 54$ „,
also zu erwartendes Volum der Mischung 112 cc,
welches in Wirklichkeit bei 15° nur beträgt 108 „

Mischt man bei 15° Alcohol 53,1939 cc
und Wasser 49,836 cc,
so nimmt die Flüssigkeit bei 15° nicht den Raum von 103,1775 cc
ein, sondern nur von 100,000 cc

53,1939 cc Alcohol wägen 42,178 g
49,836 cc Wasser „ 49,83 „
92,161 g

100 g dieses Weingeists gehen also hervor aus der Mischung von 46,2 g = 58,3 cc Alcohol
und 53,8 „ = 53,8 „ Wasser.

Bei Weingeistproben mit zunehmendem Alcoholgehalte können demnach ihre specifischen Gewichte nicht in demselben Verhältnisse fallen, wie der Procentgehalt steigt, werde derselbe in Gewicht oder in Raumtheilen ausgedrückt; allerdings sind die Differenzen zwischen specifischem Gewicht und Gehalt bei allen Mischungen von Alcohol und Wasser, die nicht den Werthen $C^2H^6O + 3\,OH^2$ entsprechen, geringer. Das Gesetz, welches die Zusammenziehung der Mischungen beherrscht, ist nicht erkannt; die zahlreichen Tabellen, in welchen man diese Bezie-

Digitized by Google

hungen darstellt, sind aus besonderen directen Versuchen hervorgegangen und die Lehre von der Ermittelung des Alcoholgehaltes, die *Alcoholometrie*, hat sich angesichts der ungemeinen practischen und wissenschaftlichen Bedeutung aller einschlagenden Fragen, zu einem eigenen Fache ausgebildet, das eine umfangreiche Literatur aufzuweisen hat.

Die Alcoholometrie geht vom specifischen Gewichte des wasserhaltigen Alcohols aus und gibt den Gehalt in verschiedener Weise an. Entweder nämlich sagen die Tabellen aus: a) wie viele Raumtheile Alcohol von bestimmter Temperatur aus 100 Raumtheilen des betreffenden Weingeistes von der genannten Temperatur, dessen specifisches Gewicht ermittelt wurde, zu gewinnen wären. So das Alcoholometer von TRALLES, das sich auf die Temperatur von $15{,}55°$ C ($= 60°$ F) bezieht, während dem GAY-LUSSAC'schen Centesimal-Alcoholometer die Temperatur von 15° zu Grunde liegt.

b) oder der Gehalt wird ausgedrückt in Gewichtsprocenten; so nach den RICHTER'schen Tabellen,

c) oder endlich wird auch das Gewicht des in einem bestimmten Volum Weingeist enthaltenen Alcohols vorgeführt, eine Methode, welche dem Umstande Rechnung trägt, dass im Verkehr der Weingeist nur gemessen und nicht gewogen wird.

Zur Umrechnung der alcoholometrischen Angaben von Volumprocenten in Gewichtsprocente und umgekehrt dienen folgende Formeln:

$$\mathbf{g} = \frac{o_{,793} \times \mathbf{v}}{\mathbf{s}} \qquad \text{und } \mathbf{v} = \frac{\mathbf{g} \times \mathbf{s}}{o_{,793}}$$

$\mathbf{g}$ = Gewichtsprocente
$\mathbf{v}$ = Volumprocente
$\mathbf{s}$ = specifisches Gewicht des fraglichen Weingeistes
$o_{,793}$ = specifisches Gewicht des wasserfreien Alcohols.

Die Ermittelung des Alcoholgehaltes kann auch noch in anderer Weise erreicht werden:

1) indem man durch das *Ebullioscop* die Temperatur bestimmt, bei welcher der zu prüfende Weingeist in volles Sieden geräth. Der Siedepunkt muss sich im Verlaufe der Destillation nothwendig rasch ändern, so dass dieses Verfahren nicht genaue Angaben liefern kann.

2) indem man mit Hülfe des *Vaporimeters* die Dampfspannung weingeistiger Flüssigkeiten beim Siedepunkte des Wassers bestimmt. Nach den p. 78 angeführten Zahlen über die Spannkraft der Alcoholdämpfe lassen sich von dieser Methode brauchbare Zahlen erwarten; sie erheischt aber grosse

Digitized by Google

Sorgfalt und ein genau construirtes Instrument, dessen Prüfung nicht so ganz einfach ist.

3) 100 Theile Weingeist lösen bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr wenig Kochsalz auf, selbst bei 75° nur erst 1 Theil, 100 Wasser hingegen nehmen bei jeder Temperatur 36 Kochsalz auf. Das Lösungsvermögen weingeistiger Flüssigkeiten für Kochsalz kann daher als Mass des Alcoholgehaltes dienen und ist in der That in der *„hallymetrischen"* Bierprobe verwerthet worden.

Die Prüfungsmethoden 1, 2 und 3 gewähren die Möglichkeit, den Alcoholgehalt von Wein, Bier und andern Flüssigkeiten zu finden, deren specifisches Gewicht darüber wegen der Anwesenheit anderer Stoffe neben Alcohol und Wasser keinen Aufschluss geben kann. Die Methode 2 besonders ist anwendbar für Weine, deren Alcoholgehalt zwischen 8 und 20 pC zu schwanken pflegt.

4) Die grösste Sicherheit erzielt man durch directe Bestimmung, indem man den Alcohol weingeistiger Flüssigkeiten vollständig abdestillirt. Letzteres ist in den meisten Fällen zu erreichen, wenn die Flüssigkeit zuvor so weit mit Wasser verdünnt wird, dass sich davon ungefähr gleich viel ccm, z. B. 50 oder 100, abdestilliren lassen, als die in Untersuchung genommene Probe betrug. In dem Destillat ermittelt man durch Bestimmung seines specifischen Gewichtes den Alcoholgehalt.

Der *qualitative Nachweis des Alcohols* kann auf die Bildung des Jodoforms (§. 38) gegründet werden, oder auf die Ueberführung des Alcohols in Essigsäure und Aldehyd. Diese beiden Verbindungen gehen über, wenn man Weingeist mit Kaliumbichromat und concentrirter Schwefelsäure destillirt. Essigsäure lässt sich durch Nachweisung ihrer wesentlichen Eigenschaften (§ 42) erkennen; Aldehyd daran, dass das Destillat, mit ammoniakalischem Silbernitrat zusammengebracht, einen Silberspiegel erzeugt.

Prüfung. Flüchtige Begleiter des Alcohols lassen sich oft durch den Geruch auffinden, der häufig deutlicher hervortritt, wenn man den Weingeist verdunsten lässt oder auch in manchen Fällen, wenn er mit Wasser verdünnt wird; Säuren würden mit Lakmus zu erkennen sein.

Flüchtigkeit, Brennbarkeit, Farblosigkeit sind Eigenschaften des Alcohols, welche durch Beimischung mancher anderer Stoffe

Digitized by Google

bald beeinträchtigt werden müssten. Gerbstoff, häufig aus Fässern in so geringer Menge in den Weingeist gelangend, dass er sich nicht mehr ohne weiteres verräth, gibt sich doch nach Zusatz von Ammoniak oft noch durch bräunliche oder gelbliche Färbung zu erkennen.

Der Weingeist muss mit wenig leuchtender, nicht russender Flamme verbrennen.

§ 28.

Zu pharmaceutischen Zwecken wird der Alcohol am gewöhnlichsten in der Form gebraucht, wie ihn die Industrie in grösstem Massstabe liefert. Einem solchen Weingeiste von $0{,}830$ bis $0{,}834$ spec. Gewicht bei 15° legt die Pharmacopöe die Bezeichnung *Spiritus* bei. Diese Waare enthält 86 bis 87 Gewichtsprocente, d. h. 90 bis 91 Volumprocente Alcohol und gelangt bei nahezu 80° zum vollen Sieden.

Ueber die Wassermengen, welche alcoholreichem Weingeiste von beliebigem Gehalte zugesetzt werden müssen, um denselben auf bestimmte Procente an Alcohol zu bringen, geben besondere alcoholometrische Tafeln Aufschluss. 7 Gewichtstheile des obigen „Spiritus" mit 3 Gewichtstheilen Wasser verdünnt, stellen den *Spiritus dilutus* von $0{,}892$ bis $0{,}893$ spec. Gew. dar, enthaltend $60{,}9$ bis 61 Gewichtsprocente oder nahezu $68{,}6$ Volumprocente Alcohol; der Siedepunct liegt etwas über 80°.

Geschichte. Als Arzneimittel scheinen weingeisthaltige Flüssigkeiten zuerst im XIII. Jahrhundert eingeführt worden zu sein; BASILIUS VALENTINUS lehrte sie (im XV. Jahrhundert) durch Wasserentziehung vermittelst Pottasche concentriren. LOWITZ führte 1796 die vollständige Entwässerung des Alcohols auf demselben Wege durch, RICHTER im gleichen Jahre vermittelst Chlorcalciums, LAVOISIER hatte 1787 als „Hauptbestandtheile" des Alcohols Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff angegeben, THEODORE DE SAUSSURE fand schon 1814, also vor der Einführung des jetzigen Verfahrens der Elementaranalyse (1823 bis 1830) für die Zusammensetzung des Alcohols folgende Zahlen: C 52, H $13{,}7$, O $34{,}3$ in 100.

Die frühere Benennung des Weingeistes und Branntweins: Aqua ardens, Aqua vitae wurde erst im XVI. Jahrhundert verdrängt durch den Ausdruck Alcohol, welcher eigentlich dem Schwefelantimon (vergl. § 301) zukommt. So findet sich derselbe dem Weingeiste beigelegt bei LIBAVIUS zu Ende des XVI. Jahrhunderts.

Digitized by Google

§ 29. AETHER.

Die Bezeichnung *Aether* ist von der am frühesten bekannt gewordenen Verbindung dieser Art auf die ganze zahlreiche Classe hierher gehöriger Substanzen übertragen worden. — Wenn von zwei sich zusammenlegenden einwerthigen Alcoholmolekeln ein Mol. Wasser abgezogen wird, so gelangt man zu der allgemeinen Formel der Aether:

$$\underset{\text{Alcohol}}{C^n H^{2n+2} O} + \underset{\text{Alcohol}}{C^n H^{2n+2} O} - O H^2 = \underset{\text{Aether}}{(C^n H^{2n+1})^2 O}$$

Sie lassen sich auch betrachten als Alcohole, welche den Wasserstoff des Hydroxyls gegen ein Alkyl ausgetauscht haben, gleichviel, ob das letztere identisch ist mit dem Alkyl des Alcohols oder nicht:

$$\underset{\text{Alcohol}}{C^n H^{2n+1} O H} \qquad \underset{\text{Aether}}{C^n H^{2n+1} . O . C^n H^{2n+1}}$$

$$\underset{\text{Alcohol}}{C^m H^{2m+1} O H} \qquad \underset{\text{Aether}}{C^m H^{2m+1} . O . C^n H^{2n+1}}$$

Wenn $m + n = p$, so ist ersichtlich, dass durch $C^p H^{2p+2} O$ ein Alcohol ausgedrückt ist, dessen procentische Zusammensetzung mit derjenigen des Aethers $C^{m+n} H^{2m+2n+2} O$ übereinkommt; die Zahl der Elemente ist die gleiche, sie sind im Aether wie im Alcohol zu einer Molekel verbunden, aber in abweichender Art zusammengelagert. Verbindungen, welche in diesem Verhältnisse zu einander stehen, werden als *metamere* bezeichnet, z. B. $\left.\begin{matrix} C^2 H^5 \\ C^2 H^5 \end{matrix}\right\} O$ Aethyläther und $C^3 H^7 . C H^2 O H$ Butylalcohol.

Nicht nur chemisch sind die nach diesen beiden Formeln zusammengesetzten Flüssigkeiten verschieden, sondern auch physicalisch; die Siedepunkte der 4 Butylalcohole liegen um 50 bis 80° höher als der Siedepunkt des Aethyläthers.

Darstellung. Wie schon § 26 hervorgehoben, sind die Alcohole fähig, mit Säuren Verbindungen einzugehen, welche den Salzen vergleichbar sind. Aethylalcohol z. B., den man allmählich mit concentrirter Schwefelsäure unter Vermeidung allzu starker Erhitzung mischt, liefert die sogenannte Weinschwefelsäure oder Aethylschwefelsäure, d. h. ein saures Sulfat des Alkyls $C^2 H^5$ (Aethyl), nämlich

Digitized by Google

$$C^2H^6O \cdot SH^2O^4 = \underset{\text{Monäthylsulfat (Aethylschwefelsäure)}}{SH(C^2H^5)O^4} \cdot OH^2$$

Das entsprechende neutrale Sulfat, Diäthylsulfat, entsteht hierbei nicht, sondern nur bei directer Einwirkung von Schwefelsäure-Anhydrid auf Aether:

$$(C^2H^5)^2O + SO^3 = S(C^2H^5)^2O^4.$$

Die beiden diesen Sulfaten entsprechenden Classen von Alkylverbindungen heissen *Ester;* die eben angeführten Sulfate sind zu bezeichnen als saurer (primärer) Schwefelsäure-Aethylester und neutraler (secundärer) Schwefelsäure-Aethylester.

Die Aetherificirung ist begleitet von andern Reactionen; im Falle der Schwefelsäure treten z. B. bei der Darstellung des Aethers Schwefligsäure-Anhydrid SO^2 und dunkler gefärbte kohlenstoffreiche Verbindungen auf und geringe Antheile der Schwefelsäure wie des Alcohols entziehen sich unverändert der Zersetzung.

Die Schwefelsäure-Aethylester sind nicht destillirbar; werden sie mit Alcohol erwärmt, so löst sich von 130° an der hier in Frage stehende Aether reichlich ab, indem Schwefelsäure wiederhergestellt wird:

$$\underset{\text{Monäthylsulfat}}{SH(C^2H^5)O^4} \cdot \underset{\text{Aethylalcohol}}{C^2H^6O} = SH^2O^4 \cdot \underset{\text{Aethyläther}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O}$$

und ebenso verhält sich der neutrale Ester:

$$\underset{\text{Diäthylsulfat}}{S(C^2H^5)^2O^4} \cdot 2\,C^2H^6O = SH^2O^4 \cdot \underset{\text{Aethyläther}}{2\,C^4H^{10}O}$$

Lässt man zu einem Gemische von Alcohol und Schwefelsäure, welches in dieser Reaction begriffen ist, neue Portionen Alcohol treten, so wird in einzelnen Regionen wieder saures Sulfat gebildet, jedoch durch weitere Zufuhr von Alcohol immer wieder an andern Stellen des Gemisches in Säure und Aether zerlegt.

Die Wirkung der Schwefelsäure ist daher ihrem Endergebnisse nach als Wasserabspaltung zu bezeichnen:

$$2\,(\underset{\text{Alcohol}}{C^mH^{2m+2}O}) \cdot SH^2O^4 = \underset{\text{Aether}}{(C^mH^{2+1})^2O} \cdot SH^2O^4 \cdot OH^2$$

Diese Wirkung beginnt zwar bei Aethylalcohol schon bei 96° sehr allmählich, tritt jedoch erst bei einer hoch über dem Siedepuncte des Wassers liegenden Temperatur rasch und in

Digitized by Google

bedeutendem Masse ein; das Wasser destillirt sammt dem Aether ab, so weit es nicht durch die Kraft der Schwefelsäure zurückgehalten wird. Demnach müsste die Säure ihre Rolle unbegrenzt lange fortspielen, und eine geringe Menge derselben sehr grosse Mengen Alcohol zu ätherificiren vermögen. In Wirklichkeit ist jedoch diesem Processe nicht nur durch zunehmenden Wassergehalt der Schwefelsäure, wodurch sie ihre ätherificirende Kraft einbüsst, sondern auch durch die nebenher laufenden Vorgänge eine Grenze gezogen, so dass practisch auf 1 Th. Schwefelsäure SH^2O^4 nur 6 bis 7 Th. Weingeist genommen werden und das Gemisch nach allmählicher Zufuhr von mehr als 8 Th. Alcohol keinen Aether mehr liefert oder doch vorwiegend nur Weingeist übergehen lässt. Bei noch fernerem Zusatze von Alcohol und Erwärmung bildet sich wohl noch saures Sulfat, aber der Alcoholüberschuss ist ohne Wirkung auf dasselbe, es zerfällt jetzt in Kohlenwasserstoff (Alkylen) und Schwefelsäure:

$$\underset{\text{Monalkylsulfat}}{H(C^m H^{2m+1})SO^4} \text{ gibt nur noch } \underset{\text{Alkylen}}{C^m H^{2m}} \text{ und } SH^2O^4$$

Im Falle des Aethylalcohols entsteht hierbei neben etwas CO^2, SO^2 und Wasser *Äthylen* C^2H^4, der Repräsentant der Reihe der Alkylene C^nH^{2n}, welche sich durch einen Mindergehalt von H^2 von den Ethanen § 24 unterscheiden.

Die Aetherbildung erfolgt auch durch Säuren, welche wenig flüchtig sind, wie z. B. durch Arsensäure, Borsäure, Phosphorsäure. Ferner sind auch einige Chlorverbindungen der Schwermetalle und andere Haloidverbindungen, sowie einzelne Sulfate im Stande, mit Alcohol erhitzt Aether zu liefern. Die Haloide bilden nämlich hierbei Alkylhaloid, indem niedrigere Haloidstufen der Metalle oder basische Haloide entstehen. Alkylhaloide setzen sich mit Alcoholen, obwohl viel weniger leicht als die Ester, in Aether um:

$$C^m H^{2m+1} Cl \cdot C^m H^{2m+2} O = (C^m H^{2m+1})^2 O \cdot HCl$$

Die Sulfate, welche Aether liefern, zerfallen mit Alcohol in basisches Sulfat und Alkylsulfat; wenn auch nur sehr wenig des letzteren gebildet wird, so ist es immerhin nach dem obigen zur Ätherification befähigt.

Officinell und auch technisch verwendet ist der *Aethyläther*, dessen *Fabrikation* mit Vortheil nur auf die Wirkung der Schwefelsäure gegründet werden kann. Man unterwirft der Destillation aus bleiernen Blasen oder im kleinen aus gläsernen Retorten ein Gemisch von 5 Theilen reinsten Weingeistes (von mindestens 85 Gewichtsprocenten) mit 9 Th. roher Schwefel-

Digitized by Google

säure. Das im Sandbade sehr vorsichtig erwärmte Gemisch erhält, sobald Aether überzugehen beginnt, vermittelst eines in das Destillirgefäss mündenden Bleirohres den weitern Alcoholzusatz, welchen man so regelt, dass die Flüssigkeit unter fortwährendem gleichmässigem Aufwallen Aether und Wasser entweichen lässt und bei etwa 140° auf ziemlich gleicher Höhe bleibt, bis der Process die schon angedeutete Grenze erreicht. Bevor man tiefere Zersetzungen eintreten lässt, setzt man schliesslich heisses Wasser zu, um durch Zersetzung der Aethylschwefelsäure den Alcohol wiederzugewinnen:

$$SH(C^2H^5)O^4 \cdot OH^2 = SH^2O^4 \cdot C^2H^6O$$

Die Verdichtung der Aetherdämpfe wird durch eine bleierne Kühlschlange erzielt; sie erheischt auch wegen der leichten Entzündlichkeit derselben die grösste Sorgfalt. Das Destillat trennt sich bei richtiger Arbeit in eine wässerige wenig Aether enthaltende und eine obere leichtere Schicht, welche der mit Wasser gesättigte, auch weingeisthaltige Aether bildet. Ausserdem kommen Producte der neben dem Hauptvorgange sich vollziehenden Reactionen im Destillate vor. Schwefelige Säure wird zunächst durch Schütteln der abgehobenen Aetherschicht mit etwas Kalkhydrat oder mit Braunstein gebunden: Durch den letztern wird die schwefelige Säure in Dithionat übergeführt: $2SO^2 \cdot MnO^2 = S^2MnO^6$. Der vom Aether aufgenommene Weingeist kann durch wiederholtes Schütteln mit Wasser beseitigt werden, wobei aber immer nicht unerhebliche Mengen Aether mit in Lösung gehen. Besser wird der rohe von Säure befreite Aether im Wasserbade aus einer kupfernen Blase oder aus Glas rectificirt. Die Dämpfe treten zuerst in ein tubulirtes Gefäss, welches mit Wasser von 35° umgeben ist. Dieser „*Vorkühler*" steht durch eine Röhre in Verbindung mit einer darunter aufgestellten Flasche, worin sich der verdichtete Weingeist ansammelt, während man die Aetherdämpfe aus dem Vorkühler in andere Kühlgefässe führt, welche am sichersten durch Bleiröhren mit dem ersteren verbunden werden. Das letzte Kühlgefäss darf nicht geschlossen sein, da die bedeutende Spannung der Aetherdämpfe leicht zu Unfällen Veranlassung geben könnte.

Das Moleculargewicht des Alcohols ist 46, oder bei Anwendung von Weingeist mindestens 50; 100 Th. sollten also 74 Th. Aether liefern; in Wirklichkeit pflegen ungefähr 50 Th. gewonnen zu werden, wie sich im Hinblicke auf die Nebenprocesse erwarten lässt.

Um den Aether vollständig von Weingeist zu befreien, wird er wiederholt mit $^1/_5$ Volum Wasser geschüttelt; so lange letz-

Digitized by Google

teres Weingeist aufnimmt, färbt es sich mit einigen Tropfen Kaliumbichromatlösung und Schwefelsäure grün. Nach dem Aufhören dieser Reduction der Chromsäure schüttelt man den Aether so lange mit öfter zu erneuernden kleinen Mengen gepulverten Chlorcalciums, als dasselbe noch feucht wird und schliesslich mit etwas blankem Natrium. Zuletzt wird der Aether aus trockenen Gefässen rectificirt.

Zusammensetzung:

4 C	48	64,87	4 Vol.	C	3,316
10 H	10	13,51	10 „	H	0,693
O	16	21,62	1 „	O	1,106
$(C^2H^5)^2O$	74	100,00	2 „	Aetherdampf	5,115
			1 „	„	2,557

Eigenschaften. Der reine Aether ist eine neutrale, äusserst bewegliche Flüssigkeit, von besonderem Geruche, in der Kälte nicht erstarrend; spec. Gew. bei 0° = 0,736 bei 15° = 0,720
„ 12,5° = 0,723 „ 20° = 0,716

Der Aether verdampft bei jeder Temperatur sehr rasch unter starker Wärmeentziehung und siedet bei 34,9° unter 760mm Luftdruck. Die Spannung der Dampfes ist bei

— 20°	=	67mm
0°	=	183 „
30°	=	636 „
40°	=	909 „
100°	=	4950 „
120°	=	7702 „

Der Dampf ist sehr leicht entzündlich und ruft mit Luft gemengt bei der Entzündung gefährliche Explosionen hervor. Bei 12° ist der Aether in 20 Gewichtstheilen Wasser löslich; die Auflösung besitzt ein spec. Gew. von 0,983 und trübt sich durch Erwärmung; 1000 Th. Aether vermögen nur 1 Th. Wasser aufzulösen. Glycerin nimmt weniger Aether auf als das Wasser. Mit Weingeist mischt er sich in jedem Verhältnisse, überhaupt mit den flüssigen Ethanen, Alkylderivaten, namentlich mit Alcoholen, Aethern, Estern, Alkylhaloïden, auch mit den fetten Ölen. Feste Verbindungen der genannten Classen sind reichlich löslich in Aether, besonders auch die Fette, Paraffine und Wachs. Die meisten Harze, viele Alcaloïde, manche organische Säuren lösen sich gleichfalls. Die Zahl der in Aether löslichen anorganischen Salze ist geringer als die der in Alcohol löslichen.

Die *Aufbewahrung* erfordert grösste Vorsicht. Schon der

Digitized by Google

flüssige Aether dehnt sich sehr stark aus und die Dämpfe entweichen leicht aus nicht genau schliessenden Gefässen oder zersprengen sie bei vollkommenem Schlusse, wenn die Temperatur sich dem Siedepunkt nähert. Reiner Aether nimmt nur äusserst langsam schwach saure Reaction an; in unreinem bildet sich Essigsäure.

Prüfung. Der Aether darf nicht auf Lakmuspapier wirken und beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen. *Wassergehalt* wird daran erkannt, dafs geglühte Pottasche, trockenes Chlorcalcium oder Tannin, welche fein gepulvert in kleinen Mengen mit Aether geschüttelt werden, zusammenbacken; entwässertes Kupfersulfat muss darin weiss bleiben. Das specifische Gewicht des Aethers wird durch Gegenwart von Wasser erhöht; ebenso durch *Alkoholgehalt*; letzterer vermehrt die Mischbarkeit beider Flüssigkeiten sehr bedeutend.

Der Alkohol wird nachgewiesen, indem man den Aether mit etwas mehr Wasser schüttelt, als er zu lösen vermag, wobei der Alkohol in das Wasser übergeführt wird; noch besser dient Glycerin, welches Wasser und Alcohol zugleich aufnimmt.

Den letztern erkennt man, nachdem er aus dem Glycerin wieder abdestillirt ist, durch Zusatz einiger Tropfen wässeriger Lösung von Kaliumchromat und Schwefelsäure, wodurch in der Kälte nach kurzer Zeit Reduction zu grünem Chromoxyd eintritt; reiner Aether wirkt nicht so.

Werden 10 Volumina Aether mit 10 Vol. Wasser geschüttelt, so zeigt sich nach der Trennung der beiden Schichten die untere wässerige Schicht um ungefähr 1 Raumtheil vermehrt. Wenn der Aether Weingeist enthält, so wird die Zunahme der untern Schicht sofort weit beträchtlicher. Durch diese mit Hülfe einer graduirten Röhre rasch ausführbare Prüfung können jedoch vergleichbare Resultate nur erhalten werden, wenn man sie unter genau gleichen Bedingungen anstellt. Glycerin eignet sich noch besser als Wasser.

Wasserfreier Aether mischt sich klar in jedem Verhältnisse mit reinem Schwefelkohlenstoff; eine geringe Menge Wasser, die im Aether enthalten ist, bewirkt starke Trübung des Gemisches.

Aetherweingeist. Eine Mischung von 1 Aether und 3 Weingeist ist der officinelle *Spiritus ätherеus* von $0{,}808$ bis $0{,}812$ spec. Gew. bei 15°.

Geschichte. RAIMUNDUS LULLUS im XIII. und BASILIUS VALENTINUS im XV. Jahrhundert destillirten schon Gemenge von Schwefelsäure und Weingeist, doch ohne den Aether be-

Digitized by Google

stimmt wahrzunehmen. Dieses geschah erst 1540 durch VALERIUS CORDUS, welcher gleiche Theile Weingeist („Vini ardentis acerrimi") und Vitriolöl destillirte und die obere Schicht des Destillates als „Oleum vitrioli dulce verum" abhob. Aber dieser Versuch blieb unbeachtet und selbst die Einführung des Aetherweingeistes durch HOFFMANN, des *Liquor anodynus Hoffmanni* (1706), brachte den Aether selbst zunächst nicht wieder in Erinnerung. Er wurde 1729 abermals entdeckt durch den deutschen Chemiker AUGUST SIGMUND FROBENIUS in London, der die Darstellung des Präparates geheim hielt und daraus ein Geschäft machte. Er nannte dasselbe Spiritus *aethereus*, da der Ausdruck Aether für leichtflüchtige Stoffe schon damals geläufig war. Die von FROBENIUS befolgte Methode der Bereitung des Aethers wurde erst 1741 nach seinem Tode veröffentlicht, war aber inzwischen schon 1731 von STAHL in Berlin, 1732 von POTT ebendaselbst und gleichzeitig auch von HOFFMANN aufgefunden worden. Da man in dem Aether eine umgewandelte Schwefelsäure annahm, so hiess er *Schwefeläther*. BOULLAY zeigte 1807, dass er sich auch vermittelst Phosphorsäure erhalten lasse und dass sehr wenig Säure zur Aetherification hinreiche.

LOWITZ stellte 1796 vermittelst Chlorcalcium zuerst wasserfreien Aether dar. SERTÜRNER erkannte 1816 schon, dass die Weinschwefelsäure nur halb so viel Basis zu sättigen vermag, als die in ihre Zusammensetzung eingehende Schwefelsäure. Die heutigen Ansichten über Aetherbildung wurden seit 1851 hauptsächlich durch WILLIAMSON in London begründet.

PEREIRA machte zuerst auf die anästhetischen Wirkungen des Aethers aufmerksam; die chirurgische Verwerthung desselben ging 1845 von JACKSON und MORTON in Boston aus.

Das Wort Aether stammt aus der persischen Sprache.

§ 30. ESSIGSÄUREÄTHYLESTER. — AETHER ACETICUS.

Bildung. Nach § 26 findet bei der Erwärmung von Alcohol mit starken Sauerstoffsäuren Wasserabspaltung statt; das Alkyl (Alcoholradical) tritt statt des durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffes an den Säurerest und das Hauptproduct dieser Reaction ist ein *Ester* oder sogenannter *zusammengesetzter Aether*. Dieser Process verläuft jedoch nicht so ganz einfach; in geringerem Umfange vollziehen sich noch andere Reactionen und ein Theil der Säure und des Alcohols bleibt unverändert.

Digitized by Google

Die Ester können auch noch dargestellt werden durch Einwirkung von Alkylhaloïden auf Metallsalze, z. B.:

(a) $3\,(C^{m}H^{2m+1}J)\cdot PO^{4}Ag^{3} = 3\,AgJ\cdot P(C^{m}H^{2m+1})^{3}O^{4}$
Jodalkyl — Silberphosphat — Jodsilber — Trialkylphosphat (Phosphorsäure-Ester)

oder durch Einwirkung eines Monalkylesters (sog. Aethersäure oder sauren Esters) auf ein Salz einer organischen Säure, z. B.

(b) $SH(C^{2}H^{5})O^{4}\cdot C^{2}H^{3}O^{2}Na = C^{2}H^{3}(C^{2}H^{5})O^{2}\cdot SO^{4}NaH$
Monäthylsulfat (Aethylschwefelsäure) — Natriumacetat — Essigäthylester (Essigäther) — Natriumbisulfat

Geht die Esterbildung von mehrbasischen Sauerstoffsäuren aus, so entstehen vorzugsweise saure Ester, sogenannte *Aethersäuren*, worin 1 oder mehr At. H ersetzbar sind durch Metalle.

Die Schwefelsäure erzeugt die schon genannten beiden Aethylsulfate, von denen das saure als Aethylschwefelsäure bekannt ist. Die dreibasische Phosphorsäure $PH^{3}O^{4}$ liefert, allerdings nicht so leicht, ein neutrales destillirbares Triäthylphosphat (Phosphorsäureäthylester) $P(C^{2}H^{5})^{3}O^{4}$ nach Gleichung (a), zweitens ein saures Diäthylphosphat $PH(C^{2}H^{5})^{2}O^{4}$ und endlich ein saures Monäthylphosphat $PH^{2}(C^{2}H^{5})O^{4}$.

Die Ester, besonders diejenigen von saurem Character, werden schon durch heisses Wasser oder sogar bei längerem Zusammenstehen mit kaltem Wasser in freie Säure und Alcohol zerlegt, was durch den Einfluss von Alkalien in hohem Grade beschleunigt wird, z. B.:

c) $C^{2}H^{3}(C^{2}H^{5})O^{2}\cdot NaHO = C^{2}H^{3}O^{2}Na\cdot C^{2}H^{5}(OH)$
Essigsäureester — Natriumacetat — Aethylalcohol

Einbasische Säuren können nur einen Ester eines gegebenen einwerthigen Alkyls liefern; der Essigäther ist dieser einzig mögliche Aethylester der Essigsäure.

Darstellung. Dieselbe gründet sich auf die Reaction (b), indem man die Bildung der Aethylschwefelsäure und die des Esters in einer einzigen Operation durchführt. Man mischt Weingeist und Schwefelsäure, giesst die erkaltete Flüssigkeit allmählich zu entwässertem gepulvertem Natriumacetat (§ . .) und unterstützt schliesslich die Einwirkung durch Wasserbadwärme. Die Moleculargewichte: Essigsaures Natrium $C^{2}H^{3}NaO^{2} = 82$; $SH^{2}O^{4} = 98$ oder vielmehr des Wassergehaltes wegen 107; Weingeist = 54 (Alcohol = 46) sind in genügender Uebereinstimmung mit den practischen Vorschriften, welche 6 Natriumacetat (10 krystallisirtes Salz), 7 Schwefelsäure, 4 Weingeist empfehlen.

Das Moleculargewicht des Essigäthers ist 88; man wird also bei gehöriger Abkühlung ungefähr das Gewicht des verbrauch-

Digitized by Google

ten Acetates an Essigäther gewinnen, wenn man bis zur Trockne destillirt.

Die Schwefelsäure bildet Aethylschwefelsäure, setzt auch Essigsäure in Freiheit und unterstützt ihre Wirkung auf den Alcohol. Es ist in der That nicht nöthig, essigsaures Natrium zu nehmen, sondern man kann auch Essigsäure mit Weingeist und Schwefelsäure destilliren.

Auch die Schwefelsäure ist nicht nothwendig; Eisessig und absoluter Alcohol geben beim Erwärmen schon für sich Essigäther: $C^2 H^4 O^2 \cdot C^2 H^6 O = C^2 H^3 (C^2 H^5) O^2 \cdot O H^2$.

Aber die Schwefelsäure wirkt viel rascher, als die Essigsäure, so dass in der Praxis erstere immer zugesetzt wird, sei es, dass man Natriumacetat anwende oder erst daraus die Essigsäure abdestillire und diese alsdann mit Weingeist und Schwefelsäure verarbeite. Bei dem letztern Verfahren ist die Destillation wegen der Abwesenheit eines festen Körpers angenehmer.

Der Essigäther ist aus den im vorigen Paragraph angedeuteten Gründen nicht sofort rein; er enthält hauptsächlich geringe Mengen von Weingeist und Essigsäure, von denen er befreit wird, indem man jeweilen wiederholt 1 Vol. Wasser mit 5 Vol. des Esters schüttelt. Der Weingeist geht, allerdings von nicht unerheblichen Mengen des Esters begleitet, in das Waschwasser über; die Säure wird nöthigenfalls durch Zusatz von Magnesia beseitigt

Zum Waschen dient eine umgestürzte Flasche mit doppelt durchbohrtem Korke, welcher zwei Röhren trägt; vermittelst der einen lässt man das Wasser ab, durch die andere tritt Luft ein. Zuletzt wird der Ester mit gepulvertem Chlorcalcium geschüttelt, abgegossen und aus dem Wasserbade rectificirt, wobei man nicht bis auf den letzten Tropfen abdestillirt, da selbst der reinste Ester durch Zersetzung eines geringen Antheiles einen sauren Rückstand hinterlässt. Zweckmässiger Weise rectificirt man daher denselben nochmals bei einer 80° nicht überschreitenden Temperatur über sehr wenig blankes Natrium.

Zusammensetzung:	4 C	48	54,5
	8 H	8	9,1
	2 O	32	36,4
$C^2 H^3 (C^2 H^5) O^2$		88	100,0

Eigenschaften. Der Essigsäureäthylester ist eine neutrale, bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit, die noch nicht in feste Form gebracht worden ist. Spec. Gew. bei 0° = 0,9100, bei 15° = 0,898, Siedepunkt 74,3°.

In Betreff der Lösungsverhältnisse nähert sich der Essigäther sehr dem Aether, warmes Wasser nimmt weniger des

Digitized by Google

ersteren auf als kaltes. Er zeigt in ziemlichem Grade die allgemeine Neigung des Ester, in Säure und Alcohol zu zerfallen, besonders im wasserhaltigen Zustande.

Mit blankem Natrium erhitzt, liefert der Essigäther Natriumessigäther, welcher sich mit Chloroform erhitzt und eine krystallisirbare, in die Classe der aromatischen Körper gehörige Säure $C^6H^2\begin{cases}CH^3\\OH\\(CO.OH)^2\end{cases}$, die Oxyuvitinsäure, gibt.

Mit Ammoniak erwärmt liefern die Ester *Amide* und den ihnen entsprechenden Alcohol, z. B.:

$$\underset{\text{Essigäther}}{C^2H^3(C^2H^5)O^2} \cdot NH^3 = \underset{\text{Acetamid}}{C^2H^3(NH^2)O} \cdot \underset{\text{Aethylalcohol}}{C^2H^5(OH)}$$

Das Acetamid entsteht auch beim Erhitzen von Ammoniumacetat unter Wasseraustritt (§ 206).

Durch eine zu mässiger Rothglut erhitzte Röhre getrieben, zerfällt der Essigäther der Hauptsache nach in folgender Weise:

$$C^2H^3(C^2H^5)O^2 = \underset{\text{Aethylen}}{C^2H^4} \cdot \underset{\text{Essigsäure}}{C^2H^4O^2}$$

In noch höherer Temperatur wird die Essigsäure in Wasser, Kohlensäure, Aceton, Methan zerlegt.

Prüfung. Die Praxis trägt dem Umstande Rechnung, dass die schwierig zu erreichende vollständige Beseitigung der letzten Spuren von Weingeist nicht nothwendig ist und fordert daher von dem Präparate nur ein spec. Gew. von $0{,}900$ bis $0{,}904$. Mit Wasser geschüttelt, wie bei Aether (§ 29) angegeben, zeigt der Ester eine Abnahme von 1 Volum, also 10 pC, wodurch ein Alcoholgehalt von 4 pC angezeigt ist. War der Essigäther aber nicht durch Chlorcalcium entwässert, so wird er eine weit beträchtlichere Volumverminderung erleiden.

Wenn man Barytkrystalle $BaH^2O^2 + 8OH^2$ in 10 Th. heissen Wassers klar gelöst, während einiger Stunden in starker, gut geschlossener Flasche auf 40° erwärmt mit Essigäther stehen lässt, so wird er zerlegt:

$$2\,C^2H^3(C^2H^5)O^2 \cdot BaO^2H^2 = \underset{\text{Aethylalcohol}}{2\,C^2H^6O} \cdot \underset{\text{Baryumacetat}}{(C^2H^3O^2)^2Ba}$$

Hatte man vorher bestimmt, wie viel Zehntelnormalsalpetersäure erforderlich ist, um so viel Baryt zu neutralisiren, als in den Ester gegeben wurde, so lässt sich nach der Zersetzung messen, wie viel Barytwasser noch übrig geblieben. Dem ver-

Digitized by Google

brauchten durch Essigsäure neutralisirten Baryt entspricht der Gehalt des Präparates an Ester.

Geschichte. Graf LAURAGAIS destillirte 1759 aus Kupferacetat gewonnene starke Essigsäure mit Alcohol und erhielt so den Essigäther, was SCHEELE 1782 erst nach Zusatz von Schwefelsäure gelang. PELLETIER bestätigte 1786, dass Essigsäure schon allein den Alcohol, obwohl weniger leicht, in Ester verwandelt.

§ 31. SALPETRIGSÄUREÄTHYLESTER.

Bildung. Die einbasische Salpetersäure NO^3H kann mit einem einwerthigen Alcohol nur einen Ester bilden, also mit Aethylalcohol nur das Aethylnitrat $C^2H^5.O.NO^2$ und eben so die salpetrige Säure NO^2H nur das Aethylnitrit $C^2H^5.O.NO$. Wenn Säuren auf Alcohole wirken, so beschränkt sich die Reaction, wie schon (§ 29) erwähnt, nicht auf einfache Aetherification oder Esterbildung. Die Alcohole sind leicht oxydationsfähig und die Salpetersäure ist sehr geneigt, Sauerstoff abzugeben; nothwendig müssen also bei der Vermischung von Salpetersäure mit Alcohol je nach Umständen verschiedene Vorgänge stattfinden. Die einfachste Reaction:

$$C^2H^5OH \cdot NO^3H = OH^2 \cdot \underset{\text{Salpetersäureäthylester}}{C^2H^5.O.NO^2}$$

lässt sich nur unter besondern Vorsichtsmassregeln durchführen und das Product derselben, der Salpeterester (Aethylnitrat), verpufft sehr leicht beim Erhitzen über den Siedepunkt (85°)

Das Nitrit, Salpetrigsäureäthylester, kann direct erhalten werden, wenn man Dämpfe des Salpetrigsäureanhydrids zu abgekühltem Alcohol treten lässt:

$$N^2O^3 \cdot 2\,(C^2H^5.OH) = OH^2 \cdot 2C^2H^5.O.NO$$

oder indem Schwefelsäure, Alcohol und Kaliumnitrit des Destillation unterworfen werden:

$$SO^4H^2 \cdot C^2H^6O \cdot \underset{\text{Kaliumnitrit}}{NO^2K} = SO^4KH \cdot OH^2 \cdot \underset{\text{Aethylnitrit}}{C^2H^5NO}$$

Dieser Ester ist in Wasser wenig löslich, von $0{,}947$ spec. Gew. bei 0°; er siedet schon bei $17{,}5°$ und ist weniger haltbar als das Nitrat.

Wird Jodäthyl auf Silbernitrit gegossen, so entsteht ausser etwas Salpetrigsäureäthylester unter sehr lebhafter Einwirkung *Nitroäthan:*

$$\underset{\text{Jodäthyl}}{C^2H^5J} \cdot \underset{\text{Silbernitrit}}{NO^2Ag} = \underset{\text{Jodsilber}}{AgJ} \cdot \underset{\text{Nitroäthan}}{O^2N.C^2H^5}$$

Digitized by Google

Nitroäthan ist isomer mit Salpetrigsäureäthylester, besitzt aber ein spec. Gew. von $1{,}058$ bei 13° und siedet bei 112° ohne Zersetzung.

Wegen seiner grossen Flüchtigkeit und Zersetzbarkeit eignet sich der Salpetrigsäureäthylester nicht zur Anwendung in reinem Zustande. Seine weingeistigen Auflösungen sind daher unter dem Namen Spiritus nitri dulcis, *Spiritus ätheris nitrosi*, in die arzneiliche Praxis eingeführt. Diese Präparate stellt man durch Destillation von überschüssigem Weingeist mit Salpetersäure dar, wobei namentlich auch Aldehyd und Essigester in geringer Menge übergehen und Oxalsäure, Kohlensäure nebst zahlreichen andern Producten durch Oxydation des Alcohols entstehen. Salpeterester bildet sich hierbei nicht, da die Salpetersäure zu salpetriger Säure und selbst zum Theil zu Stickoxyd NO reducirt wird.

Darstellung des Spiritus ätheris nitrosi. Eigenschaften. Bei der sehr manigfaltigen Art der Einwirkung der Salpetersäure auf den Alcohol je nach ihrer Concentration, ihrem Mengenverhältnisse und der Leitung der Destillation, ist es erforderlich, die gegebenen Vorschriften genau einzuhalten. Pharmacopoea Germanica schreibt vor, 12 Th. Weingeist und 3 reine Salpetersäure von $1{,}185$ spec. Gew. zu destilliren und 10 Th. übergehen zu lassen. Letztere werden durch Magnesia von Säure befreit, nach 24 Stunden abgegossen und aus dem Dampfbade rectificirt. So erhält man eine Flüssigkeit von $0{,}84$ bis $0{,}850$ spec. Gew., welche ihre schwach gelbliche Färbung und den angenehmen Geruch dem Aethylnitrit verdankt. Sie ist mit Wasser mischbar, weil der Ester schon in 50 Th. Wasser und weit reichlicher in Weingeist löslich ist.

Dass Spiritus aetheris nitrosi unvermeidlich immer wieder sauer wird, selbst bei der Aufbewahrung in kleinern gefüllten Gläsern an kühler Stelle, liegt in der Natur der Sache. Wird derselbe auf eine concentrirte frische Auflösung von Eisenchlorür gegossen, so wird sehr bald so viel salpetrige Säure frei, als erforderlich ist, um an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten jene dunkelbraune Zone zu entwickeln, welche für Salpetersäure, salpetrige Säure und Stickoxyd characteristisch ist. Wenn ein mit jodkaliumhaltigem Stärkekleister bestrichener, dann getrockneter Papierstreifen mit etwas Spiritus aetheris nitrosi befeuchtet wird, so scheidet sich Jod ab:

$$\underset{\text{salpetrige Säure}}{2\,NO^2H} \cdot KJ = OH^2 \cdot \underset{\text{Kaliumnitrit}}{NO^2K} \cdot \underset{\text{Stickoxyd}}{NO} \cdot J$$

Nachdem der Weingeist verdunstet ist, entsteht auf Zusatz von Wasser blaue Jodstärke auf dem Papier.

Digitized by Google

Unter den in kleinen Mengen neben dem Ester im Spiritus aetheris nitrosi vorkommenden Substanzen lässt sich Aldehyd an der dunkeln Färbung erkennen, welche das Präparat auf Zusatz von Aetznatron annimmt.

Die Darstellung des Spiritus aetheris nitrosi erfordert Vorsicht, indem die Einwirkung bei zu rascher Erwärmung sich bis zu gefährlichster Heftigkeit steigern kann, wie denn concentrirte Salpetersäure in der Kälte zu Weingeist gemischt, nach kurzer Zeit starke Erhitzung herbeiführt.

Die Einwirkung lässt sich mässigen, wenn man die Reduction der Salpetersäure zu salpetriger Säure auf Kosten von Kupfer, Eisen oder Stärkemehl vor sich gehen lässt. Setzt man dem Gemenge auf 6 Th. Salpetersäure 1 Th. Metall oder Stärkemehl zu, so bleibt um so mehr Alcohol zur Esterbildung übrig; das Destillat kann also nicht der obigen Vorschrift entsprechen, eignet sich aber sehr wohl zur Gewinnung des reinen Esters. Man lässt zu diesem Zwecke nur so viel übergehen als Salpetersäure genommen wurde und entwässert dieses Destillat nach und nach, bei Winterkälte, vermittelst Chlorcalcium.

Geschichte. BASILIUS VALENTINUS scheint den Salpetrigsäureester wenigstens wahrgenommen zu haben und *Spiritus nitri dulcis* oder *dulcificatus* bezeichnete wohl lange Zeit ein Präparat das durch Mischung von Salpetersäure und Weingeist gewonnen, Spuren des Esters enthalten mochte, aber KUNKEL erhielt 1681 zuerst aus dieser Mischung eine aufschwimmende ätherische Flüssigkeit; GEORG M. G. HENKEL lehrte 1761 den Ester durch Destillation darstellen.

§ 32. SALPETRIGSÄUREAMYLESTER.

Wenn man nach § 39 dargestelltes Monäthylsulfat mit Kali sättigt und das Kaliumäthylsulfat (äthylschwefelsaures Kalium) mit Salpeter der Destillation unterwirft, so erhält man nicht Salpetersäureäthylester, sondern Zersetzungsproducte desselben. Bei gleicher Behandlung des Kaliumamylsulfats $K(C^5H^{11})SO^4$ tritt ebenfalls eine tiefere Zersetzung ein, so dass statt des Salpetersäureesters derjenige der salpetrigen Säure $N(C^5H^{11})O^2$ erhalten wird. Man kann ihn auch durch Einleiten von N^2O^3 in Amylalcohol darstellen. Er ist gelblich, von $0{,}905$ spec. Gew. bei $14{,}5°$, siedet bei 99°, riecht aromatisch, wirkt beklemmend und Kopfweh erregend.

Unter dem Namen *Fruchtäther* finden Ester Verwendung, deren angenehmer Geruch an Obst erinnert. So heisst der Essigsäureamylester $C^2H^3(C^5H^{11})O^2$ *Birnöl*; er siedet bei 140°. Mit demselben ist metamer der Baldriansäureäthylester

Digitized by Google

$C^5 H^9 (C^2 H^5) O^2$, der bei 135° siedet. Beide Ester können in isomeren Modificationen auftreten. — Unter den Bestandtheilen ätherischer Öle kommen verschiedene Ester vor.

§ 33. AETHYLCHLORÜR.

Bildung. Den Sauerstoffsäuren entsprechend, wirken auch die Wasserstoffsäuren auf die Alcohole ein und bilden die *Alkylhaloide*, die Chlorwassersäure z. B.:

$$\underset{\text{Alcohol}}{C^m H^{2m+2} O} + Cl H = \underset{\text{Alkylchlorür}}{O H^2 \cdot C^m H^{2m+1} Cl}$$

Die Stelle des in der Wasserstoffsäure durch Metalle vertretbaren Wasserstoffes wird durch das Alcoholradical eingenommen; auf die Ethane $C^m H^{2m+2}$ bezogen, erscheinen die Alkylhaloïde als einfache Substitutionsproducte ersterer durch Austausch von H gegen Fluor, Chlor, Brom oder Jod.

Ebensowenig wie bei der Esterbildung beschränkt sich der Process hier auf die obige einfache Reaction; man kann sie weit vollständiger durchführen, wenn man ein Phosphorhaloid statt einer Wasserstoffsäure benutzt, z. B.

$$4\,(\underset{\text{Alcohol}}{C^m H^{2m+2} O}) \cdot \underset{\substack{\text{Phosphor-}\\\text{pentachlorid}}}{P Cl^5} = \underset{\text{Phosphorsäure}}{H Cl \cdot P O^4 H^3} \cdot 4\,(\underset{\text{Alkylhaloïd}}{C^m H^{2m+1} Cl})$$

Die Alkylhaloïde riechen ätherartig und sind in Wasser wenig löslich; durch weingeistige Alkalien werden sie wie die Ester, doch schwieriger, in Alcohole zurückgeführt:

$$C^2 H^5 Cl \cdot K O H = K Cl \cdot C^2 H^5 . O H.$$

Hierbei aber greift das Alkali zugleich tiefer ein und bildet unter Umständen viel mehr *Alkylen* (§ 85) als Alcohol:

$$C^2 H^5 Cl \cdot K O H = K Cl \cdot \underset{\text{Aethylen}}{O H^2 \cdot C^2 H^4}$$

Wirkt ein Alkylhaloïd statt des Esters in der Reaction (b) § 90, so entsteht der entsprechende Ester:

$$\underset{\text{Alkylchlorür}}{C^m H^{2m+1} Cl} \cdot \underset{\text{Essigsaures Natrium}}{C^2 H^3 O^2 Na} = Na Cl \cdot \underset{\text{Essigsäureester}}{C^2 H^3 (C^m H^{2m+1}) O^2}$$

und aus diesem Ester kann durch Alkali nach Gleichung (c) § 90 wieder der Alcohol gewonnen werden.

Wenn Wasserstoff im Augenblicke der Entwickelung mit Alkylhaloïden zusammengebracht wird, so bilden sich die Ethane:

$$\underset{\text{Alkylchlorür}}{C^m H^{2m+1} Cl} \cdot \underset{\text{Salzsäure}}{H Cl} \cdot Zn = \underset{\text{Chlorzink}}{Zn Cl^2} \cdot C^m H^{2m+2}$$

Das Aethylchlorür erhält man durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in absoluten Alcohol.

Digitized by Google

Die Reaction geht auch sehr leicht von Statten, wenn man in zwei Theilen Weingeist von 92 Gewichtsprocenten 1 Th. Zinkchlorid löst, auf 75° erwärmt und trockenes Chlorwasserstoffgas einleitet. Bei der erstern Darstellung kann man das Aethylchlorür durch Verdünnung des Gemisches mit Wasser in der Kälte als aufschwimmende Schicht erhalten oder abdestilliren; in diesem Falle, wie bei der zweiten Methode muss durch Abkühlung auf 0° die Verdichtung des Aethylchlorürs herbeigeführt werden.

Dasselbe siedet schon bei 11° und besitzt bei 0° ein spec. Gew. von $0{,}9214$. Zum officinellen Gebrauche würde sich daher nur eine weingeistige Auflösung des Aethylchlorürs eignen. Eine solche hat nicht Aufnahme gefunden, denn der *Spiritus aetheris chlorati* enthält nur geringe Mengen davon.

Darstellung des Spiritus aetheris chlorati. Pharmacopoea Germanica lässt ein Gemisch von 6 Th. roher Salzsäure ($1{,}160$ bis $1{,}170$ spec. Gew.) und 24 Weingeist auf kleine Stückchen Braunstein giessen, so dass letztere in der sehr geräumig zu wählenden Retorte nicht bedeckt werden. Unter guter Abkühlung lässt man 25 Theile überdestilliren, schüttelt letztere mit etwas gelöschtem Kalk und rectificirt, so dass 21 Th. erhalten werden. Das Präparat muss farblos, nicht sauer, von $0{,}838$ bis $0{,}842$ spec. Gew. sein. Es vereinigt den ätherischen Geruch und aromatischen süsslichen Geschmack des Aethylchlorürs und seiner Chlorderivate mit den bezüglichen Eigenschaften des Weingeistes.

Der erste Angriff der Salzsäure auf den Weingeist kann wohl etwas Aethylchlorür erzeugen, alsbald aber wird sich dasselbe durch Eintritt von Chlor an Stelle von Wasserstoff weiter verändern und zugleich auch der Alcohol vom Chlor angegriffen werden:

$$\underset{\text{Alcohol}}{C^2H^5.OH} + 2\,Cl = 2\,HCl + \underset{\text{Aldehyd}}{C^2H^4O}$$

Im Aldehyd beginnt sofort Ersatz der Wasserstoffatome durch Chlor. Die geringsten Temperaturänderungen oder sonstige Unterschiede in der Durchführung der Destillation müssen, wie leicht ersichtlich, im Stande sein, dem Processe bald diese, bald jene Richtung zu geben, so dass das Präparat keine unveränderliche Zusammensetzung bieten kann, selbst wenn genau nach Vorschrift gearbeitet wird.

Prüfung. Weingeistige Silbernitratlösung muss sich mit Spiritus aetheris chlorati klar mischen; man kann das Chlor als Chlorsilber nachweisen, nachdem man das Präparat mit

Digitized by Google

weingeistigem Ammoniak digerirt und dann im Wasserbade zur Trockne verdampft hat. Der geringe Rückstand enthält nun etwas Salmiak, dessen Anwesenheit man durch Silbernitrat erkennt. Auf Salpetrigsäureester kann nach § 31 durch Nachweisung der salpetrigen Säure geprüft werden.

Geschichte. Schon BASILIUS VALENTINUS behandelte Weingeist mit Salzsäure und erhielt ohne Zweifel Auflösungen von Aethylchlorür in Alcohol. ROUELLE, stellte es 1759 durch Destillation von Zinnchlorid mit Weingeist dar und schied es mit Wasser ab. WOULFE (1767) erhielt es durch Einleiten von Salzsäuregas in Weingeist.

Derartige Präparate waren als leichter Salzäther bekannt.

Die Vorschrift von WESTRUMB (1782), nämlich Destillation von Weingeist, Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure lieferte den „schweren Salzäther". In der That kommt mehreren Substitutionsproducten, welche bei der Einwirkung von Chlor auf Alkohol entstehen, ein specifisches Gewicht von ungefähr $1{,}5$ zu. Die Bezeichnung Spiritus aetheris chlorati hätte demnach einem vorzugsweise Aethylchlorür enthaltenden Präparate gelassen werden und nicht auf die chlorirten Producte übertragen werden sollen. Die obige Vorschrift stammt im wesentlichen von SCHEELE her (1782).

§ 34. AETHYLENDICHLORÜR.

Elaylchlorid. Liquor hollandicus.

Bildung. Das Alkylen des Aethyls, das *Aethylen* $CH^2 = CH^2$, kann einfacher als nach § 29 durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Alcohol gewonnen werden, wenn man weit mehr von ersterer anwendet, als zur Aetherbildung erforderlich ist. Mischt man allmälig 6 Th. Schwefelsäure zu 1 Th. Weingeist und erwärmt die Flüssigkeit in einem geräumigen Kolben, so zerfällt das anfangs auftretende Monalkylsulfat (Weinschwefelsäure) in Säure und Aethylen:

$$SH(C^2H^5)O^4 = SH^2O^4 \cdot C^2H^4$$

Wie bei der Darstellung des Aethers kann auch hier bei guter Leitung der Destillation und geregeltem weiterem Zuflusse von Weingeist und Säure die Entwickelung längere Zeit hindurch fortgehen. Immerhin zeigt schon die dunkle Färbung, welche der Kolbeninhalt annimmt, so wie das Auftreten von CO^2 und SO^2, dass noch andere Zersetzungen nebenher laufen.

Das Aethylen, auch *Elayl* oder *ölbildendes Gas* genannt, kann durch Druck und möglichst starke Abkühlung zu einer

Digitized by Google

GENERAL LIBRARY University of MICHIGAN

Flüssigkeit verdichtet werden. Es riecht nicht eben angenehm und wirkt schädlich auf den Organismus.

Die Alkylene entstehen, wie das Aethylen zeigt, aus den Alcoholen durch Wasserentziehung, welche auch durch Zinkchlorid oder sogar bei den nicht flüchtigen Alcoholen durch einfaches Erhitzen derselben erreicht werden kann. Unter sich bilden die Alkylene der einwerthigen Alcohole die homologe Reihe $C^n H^{2n}$, welche mit dem Namen der *Olefine* belegt wird.

Die Olefine vereinigen sich leicht mit Brom und mit Chlor zu schweren, mit Wasser nicht mischbaren „*öligen*" Flüssigkeiten.

Darstellung des Aethylendichlorürs, Aethylenum chloratum. Aethylen und Chlor, beide getrocknet, vereinigen sich bei gewöhnlicher Temperatur, besonders im Sonnenlichte, unter Erwärmung.

Leitet man durch geschmolzenes Antimonchlorür $SbCl^3$ bei ungefähr 80 — 90° gleiche Volumina Aethylen und Chlor, so destillirt Aethylendichlorür über. Das Antimonchlorid nimmt nämlich leicht Cl^2 auf, überträgt dasselbe aber sofort an das Aethylen:

$$SbCl^5 \cdot C^2H^4 = SbCl^3 \cdot C^2H^4Cl^2,$$

so dass sich der Process sehr lange fortführen lässt; die Ausbeute bleibt aber immer sehr gering.

Das übergegangene Chlorür wird mit wenig Wasser, nöthigenfalls unter Zusatz von etwas Kalkhydrat, gewaschen und rectificirt.

Zusammensetzung.	2 C	24	2 Vol.	C	1,658
	4 H	4	4 „	H	0,1277
	2 Cl	71	2 „	Cl	4,1906
$CH^2Cl \cdot CH^2Cl$		99	2 Vol.	.	6,841
			1 Vol.	Aethylendichlorür	3,1420

Eigenschaften. Das Aethylendichlorür ist eine farblose, sehr bewegliche, dem Chloroform ähnlich riechende Flüssigkeit von 1,280 spec. Gew. bei 0° und 1,247 bei 18°; bei 85° siedend, mit grün gesäumter Flamme brennend. Mit Wasser mischt es sich nicht, wohl aber mit Aether und Alcohol. Es verändert Lakmuspapier nicht und wird beim Schütteln mit weingeistiger Silbernitratlösung nicht getrübt. Zur Nachweisung des Chlors im Aethylendichlorür dient sein Verhalten beim Erwärmen mit weingeistigem Kali:

Digitized by Google

$$C^2H^4Cl^2 \cdot KHO = \underset{\text{Chloräthylen}}{C^2H^3Cl} \cdot OH^2 \cdot KCl;$$

das Chloräthylen (Vinylchlorid), erst bei — 18° flüssig, entweicht.

Prüfung. Durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure darf das Aethylendichlorür selbst bei 80° nicht gefärbt werden; ein Gehalt an Chloroform hat Erhöhung des specifischen Gewichtes zur Folge und lässt sich durch die § 37 angegebenen Reactionen nachweisen.

Aethylidendichlorür erniedrigt umgekehrt das specifische Gewicht des Aethylendichlorürs.

Geschichte. Das Aethylengas scheint schon 1669 von BECHER, bestimmter aber 1779 von INGENHOUSS wahrgenommen worden zu sein. Seine Verbindung mit Chlor entdeckten 1795 DEIMAN, PAETS VAN TROOSTWIJK, BONDT und LAUWERENBURGH in Amsterdam, weshalb das Aethylendichlorid den Namen Oel der holländischen Chemiker, Liquor hollandicus erhielt. FOURCROY nannte demgemäss das Aethylen Gaz oléfiant; dass letzteres nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehe, hatten die 4 Holländer festgestellt. Seit 1849 wurde das Aethylendichlorür durch englische Chirurgen als Anaestheticum in die Praxis eingeführt.

§. 35. AETHYLIDENDICHLORÜR.

Dichloräthan. Vinylchlorür-Chlorwasserstoff.

Darstellung. Im Aethylen sind die Atomgruppen $CH^2 = CH^2$ anzunehmen; von einem procentisch gleich zusammengesetzten Körper, welcher der Formel $CH^3.CH$ entspräche, müssten offenbar andere Eigenschaften zu erwarten sein. Dieses nicht isolirte Radical ist mit dem Namen *Aethyliden* belegt worden; seine Verbindungen unterscheiden sich thatsächlich von den entsprechenden Derivaten des Aethylens.

Wenn man Aldehyddampf langsam zu stark abgekühltem Phosphorchlorid treten lässt und nach Beendigung der Einwirkung das Gemisch der Destillation unterwirft, so erhält man unter 90° hauptsächlich Aethylidendichlorür:

$$\underset{\text{Aldehyd}}{CH^3.CHO} \cdot \underset{\text{Phosphorchlorid}}{PCl^5} = \underset{\text{Phosphoroxychlorür}}{POCl^3} \cdot \underset{\text{Aethylidendichlorür}}{CH^3.CHCl^2}$$

die Krystalle des Phosphorchlorids schmelzen und sieden bei 148°, das Phosphoroxychlorür kocht erst bei 110°; das Aethylidendichlorür kann daher leicht abdestillirt werden.

Auch aus Aethylchlorür entsteht durch vorsichtig gemässigte Einwirkung von Chlor dieselbe Verbindung in reichlicher Menge:

$$C^2H^5Cl \cdot 2Cl = HCl \cdot CH^3.CHCl^2$$

Digitized by Google

Im Sonnenlichte oder bei grossem Ueberschusse von Chlor finden mit grösster Heftigkeit weitergehende Reactionen statt.

Das bei guter Abkühlung gesammelte Aethylidenchlorür wird durch Waschen mit wenig Wasser, nöthigenfalls unter Zusatz von etwas Kalkhydrat entsäuert, mit Chlorcalcium von Wasser befreit und rectificirt. — Die Reindarstellung des Aethylidenchlorürs wird sehr erschwert durch das gleichzeitige Auftreten verwandter Chlorsubstitutionsproducte.

Zusammensetzung. Procentisch gleich dem Aethylendichlorür.

Eigenschaften. Dem Chloroform ähnliche Flüssigkeit von $1{,}174$ spec. Gew. bei 17°; bei 60° siedend, mit Wasser nicht mischbar. Vom Chloroform unterscheidet sich das Aethylidendichlorür dadurch, dass es schon im Dunkeln unter Salzsäurebildung Chlor aufnimmt; Chloroform wird nur im Sonnenlichte von Chlor angegriffen.

Ferner unterscheidet sich das Chloroform durch die § 37 angegebenen Reactionen. — Das Aethylendichlorür weicht durch specifisches Gewicht und Siedepunkt ab.

Geschichte. Bei der weitern Chlorirung des Aethylchlorürs entstehen, wie oben angedeutet, neben oder nach dem Aethylidendichlorür auch $CH^2Cl.CCl^3$, bei 102° siedend und $CHCl^2.CCl^3$, Pentachloräthan, bei 158° siedend. Gemenge aller drei Substanzen und wohl noch anderer waren seit 1850 als *Aether anaestheticus* im Gebrauch. Dieses Präparat zeigte $1{,}6$ spec. Gew. und 110° — 130° Siedepunkt; es ist jetzt verdrängt durch Chloroform und das 1870 von LIEBREICH empfohlene Aethylidendichlorür. Letzteres war 1857 von WÜRTZ, 1858 von GEUTHER zuerst dargestellt worden.

§ 36. CHLOROFORM.

Trichlormethan. Formyltrichlorid.

Bildung. Das Chloroform ist eines der Producte der Einwirkung des Chlors auf Methan und seine Derivate, aber auch die entsprechenden Aethanverbindungen und noch sehr viele andere organische Körper vermögen unter verschiedensten Umständen Chloroform zu liefern.

Am einfachsten ist seine Entstehung aus dem Grubengas (Sumpfgas, Methan):

$$\underset{\text{Methan}}{CH^4} + 6\,Cl = 3\,HCl + \underset{\text{Chloroform}}{CHCl^3}$$

Digitized by Google

Wie das freie Chlor wirkt auch der Chlorkalk z. B. auf die Alcohole. Wird Aethylalcohol mit Chlorkalk destillirt, so treten nach einander hauptsächlich folgende Reactionen ein:

(a) Aldehydbildung

$$\underset{\text{Aethylalcohol}}{C^2H^6O} + \underset{\text{Chlorkalk}}{CaOCl^2} = \underset{\text{Chlorcalcium}}{OH^2 + CaCl^2} + \underset{\text{Aldehyd}}{C^2H^4O}$$

(b) Chloralbildung:

$$\underset{\text{Aldehyd}}{2\,C^2H^4O} + 6\,CaOCl^2 = 3\,CaCl^2 + \underset{\text{Kalkhydrat}}{3\,CaO^2H^2} + \underset{\text{Chloral}}{2\,C^2OHCl^3}$$

(c) Chloroformbildung:

$$\underset{\text{Chloral}}{2\,C^2OHCl^3} + CaO^2H^2 = \underset{\text{(Ameisensaurer Kalk)}}{Ca(CHO^2)^2} + \underset{\text{Chloroform}}{2\,CHCl^3}$$

Nebenbei wird auch wohl das Formiat bei Überschuss von Chlorkalk unter Kohlensäureentwickelung zerlegt:

(d) $$\underset{\text{Calciumformiat}}{Ca(CHO^2)^2} + 2\,CaOCl^2 = OH^2 + 2\,CaCl^2 + \underset{\text{Calciumcarbonat}}{CO^3Ca} + CO^2$$

Darstellung. Das nach p. 110 gewonnene Chloral kann durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure in kurzer Zeit in feste Form, Metachloral, übergeführt und nach dem Zerreiben durch Erwärmen mit Natronlauge zersetzt werden:

$$\underset{\text{Chloral}}{C^2HCl^3O} + NaOH = \underset{\text{Natriumformiat}}{CHO^2Na} + \underset{\text{Chloroform}}{CHCl^3}$$

In grösstem Masstabe jedoch erhält man das Chloroform durch Destillation von reinem Weingeist in der Stärke von 86 Gewichtsprocenten Alcohol mit gutem Chlorkalk, der nicht weniger als 25 pC actives Chlor (§ 260) enthalten darf. Derselbe wird nach und nach mit heissem Wasser zu gleichmässigem Brei angerieben, in eine sehr geräumige Blase gegeben und bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur unter Umrühren allmählich der Weingeist beigemischt.

Bei richtiger Leitung der Destillation geht alles Chloroform ohne Feuerung über und die Temperatur hält sich bei 70° bis 73°. In höherer Temperatur verläuft die Einwirkung unter Aufbrausen sehr stürmisch und gibt leicht andere Producte. 4 Theile Weingeist, 30 Chlorkalk, 100 Wasser sind passende Verhältnisse, welche im besten Falle $2{,}8$ Theile Chloroform zu liefern vermögen. Das Destillat bildet zwei Schichten; die untere wird mittelst des Scheidetrichters getrennt, wenn nöthig mittelst kleiner Mengen wässeriger Sodalösung entsäuert, durch wiederholtes Schütteln mit gepulvertem Chlorcalcium entwässert und aus dem Wasserbade rectificirt.

Digitized by Google

Zusammensetzung.

C	12	$10_{,0}$	1 Vol.	C	$0_{,829}$
H	1	$0_{,8}$	1 „	H	$0_{,069}$
3 Cl	$106_{,5}$	$89_{,2}$	3 „	Cl	$7_{,350}$
$CHCl^3$	$119_{,5}$	$100_{,0}$	2 Vol.	Chloroformdampf	$8_{,248}$
			1 „	„	$4_{,124}$

Eigenschaften. Chloroform ist eine farblose, eigenthümlich riechende und schmeckende Flüssigkeit von $1_{,525}$ sp. G. bei 0°, $1_{,500}$ bei 15°, bei $60_{,5}$° siedend. In sehr niedriger Temperatur kann es zum Erstarren gebracht werden und schmilzt bei — 70° wieder Ein brennender Holzspan, den man in Chloroformdämpfe einführt, verlöscht; mit Chloroform gemischter Weingeist brennt mit stark russender Flamme.

Das Chloroform löst sich erst in 200 Theilen Wasser und nimmt seinerseits nur sehr wenig des letztern auf. Mit den meisten flüssigen Alcoholen und ihren Derivaten mischt sich das Chloroform in jedem Verhältnisse; es löst die in Alcohol oder in Aether leicht löslichen Körper noch reichlicher als diese beiden Flüssigkeiten.

Aehnlich wie der Alcohol im Stande ist, mit Choral und einigen Salzen zusammen zu krystallisiren, so scheint auch das Chloroform wenigstens z. B. mit Cinchonidinhydrochlorat eine Verbindung eingehen zu können.

Erwärmt man wässerige Chloroformlösung oder etwas Chloroform selbst mit alkalischem Kupfertartrat (Vorschrift dazu bei Traubenzucker), so bildet sich eine Spur von Natriumformiat:

$$CHCl^3 \cdot 4\,NaOH = 2\,OH^2 \cdot 3\,NaCl \cdot CHO^2Na$$

Das letztere veranlasst dann die Abscheidung von rothem Cuprooxyd (Kupferoxydul):

$$CO^2NaH \cdot 2\,CuO \cdot NaOH = OH^2 \cdot \underset{\text{Natriumcarbonat}}{CO^3Na^2} \cdot \underset{\text{Cuprooxyd}}{Cu^2O}$$

Mit concentrirter Schwefelsäure zusammengeschüttelt, zeigt das nachher wieder klar aufschwimmende Chloroform weder Erhitzung noch Färbung; setzt man einige Tropfen wässeriger Lösung von Kaliumbichromat bei, so findet keine Reduction desselben zu grünem Chromoxyd statt.

Kalium und Natrium greifen selbst bei 60° das Chloroform nicht an; wird es mit wässerigem oder weingeistigem Ammoniak in geschlossenem Rohre auf 100° erhitzt, so entsteht sehr bald Salmiak.

Bei der Darstellung des Chloroforms mischen sich dem-

Digitized by Google

selben, wenn nicht die richtige Temperatur eingehalten wird, andere Chlorsubstitutionsproducte bei, welche zur Zersetzung geneigt sind; ein in dieser Weise verunreinigtes Chloroform nimmt daher besonders im Sonnenlichte und bei Zutritt von Feuchtigkeit leicht Chlorgeruch oder den ähnlichen Geruch des Phosgengases C O Cl^2 und saure Reaction an. Reines Chloroform scheint unter solchen Umständen, obwohl sehr viel langsamer, doch auch allmählich ähnlichen Zersetzungen zu unterliegen; für sich im geschlossenen Rohre wochenlang auf 100° erhitzt, verändert es sich nicht.

Die Erfahrung hat gelehrt, dass das Chloroform durch einen geringen Gehalt an Alcohol auffallend viel haltbarer wird, so dass jetzt ein Chloroform mit ungefähr $^1/_2$ bis $^3/_4$ pC Alcohol in der Praxis eingebürgert ist; das spec. Gew. des Präparates sinkt dadurch auf $1{,}490$ bei 15° und der Siedepunkt steigt auf 62°.

§ 37.

Prüfung. Die erwähnte geringe Menge Alcohol reicht hin, um beim Schütteln des Chloroforms mit wenig Kaliumbichromatlösung und Schwefelsäure die Grünfärbung infolge der Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd hervorzurufen.

Das mit gleich viel Weingeist verdünnte Chloroform soll Lakmus nicht verändern und beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen. Bei tagelangem Verweilen auf concentrirter Schwefelsäure unter gelegentlichem sanftem Umschwenken des Probeglases darf das Chloroform auch der obersten Säureschicht keine Färbung mittheilen. Ist dieses in geringem Grade der Fall, das Chloroform aber sonst richtig beschaffen, so kann es von den Verunreinigungen, welche die Färbung veranlassen, befreit werden, indem man es wiederholt mit reiner concentrirter Schwefelsäure schüttelt.

Uebergiesst man das Chloroform mit wässeriger Silbernitratlösung und erwärmt ganz gelinde, so dass das erstere langsam abdunstet, so darf in der Silberlösung keine Veränderung erfolgen; durch eine weisse Trübung würde Salzsäure, durch Reduction des Silbers Aldehyd angezeigt werden.

Mischt man weingeistige Silbernitratlösung mit Chloroform, so kann krystallinisches Silbernitrat niederfallen, welches sich vom Chlorsilber leicht unterscheidet, indem ersteres von mehr Weingeist gelöst wird.

Digitized by Google

Enthält das Chloroform freies Chlor, so nimmt es beim Schütteln mit Jodkalium, das in 20 Theilen Wasser gelöst ist, Jod mit schön violetter Farbe auf.

Durch das zerstreute Licht wird alcoholhaltiges Chloroform nicht verändert.

Zur *Nachweisung* des Chloroforms können folgende Reactionen dienen:

a) Bildung von *Cyankalium*, wenn Chloroform mit Ammoniak und etwas festem Aetzkali geschüttelt oder besser während einiger Stunden in zugeschmolzener geräumiger Röhre im Wasserbade erwärmt wird:

$$CHCl_3 \cdot NH_3 \cdot 4\,KHO = 4\,OH_2 \cdot 3\,KCl \cdot KCN$$

Man giesst die Flüssigkeit ab, fügt ein wenig Eisenvitriol nebst einer Spur Eisenchlorid zu und übersättigt mit Salzsäure, worauf sich nach kurzem Stehen in gelinder Wärme Flocken von Berlinerblau ausscheiden. Oder man kann auch die cyankaliumhaltige Flüssigkeit mit etwas Schwefelammonium zur Trockne verdampfen, den Rückstand mit wenig Wasser aufnehmen, mit Salzsäure schwach übersättigen und filtriren. In der ablaufenden Flüssigkeit ist Schwefelcyanwasserstoffsäure enthalten, welche mit einem Tropfen Eisenchloridlösung eine blutrothe Farbe annimmt.

b) Die Bildung von *Schwefelcyanammonium* findet statt, wenn man Chloroform nur kurze Zeit in geschlossener Röhre oder in einem fest verschlossenen Glase mit weingeistigem Schwefelammonium erhitzt. Die Flüssigkeit wird eingedampft und wie in (a) geprüft.

c) Wenn Chloroform mit Natron und einem Alkylamin (§ 22) behandelt wird, so entsteht statt des Kaliumcyanürs das entsprechende Alkylisocyanür (Isonitril). Wenn man z. B. der wässrigen Chloroformlösung weingeistiges Aetzkali oder Aetznatron und Phenylamin (Anilin) zusetzt, so entsteht bei gelindem Erwärmen Phenylisocyanür:

$$CHCl_3 \cdot 3\,NaOH \cdot N\begin{cases} H \\ H \\ C^6H^5 \end{cases} = 3\,OH_2 \cdot 3\,NaCl \cdot \underset{\text{Phenyliso-cyanür.}}{NC(C^6H^5)}$$

Anilin

Das letztere ist an seinem durchdringenden, aromatischen und betäubenden Geruch kenntlich; es ist eine blaugrün schillernde bei 160° unter Zersetzung siedende Flüssigkeit von bitterem Geschmacke, im Schlunde das Gefühl des Erstickens hervorrufend.

d) Mit alcoholischer Alkalilösung erwärmt setzt sich das Chloroform in folgender Weise um:

Digitized by Google

$$\underset{\text{Chloroform}}{CHCl^3} + 4\,NaHO = 2\,OH^2 + 3\,NaCl + \underset{\text{Natriumformiat}}{CHNaO^2}$$

Nach dem Verdunsten des Chloroforms und Alcohols unter Zusatz von Wasser erkennt man in der neutralisirten kalten Flüssigkeit das *Chlornatrium* vermittelst Silbernitrat; wird das Filtrat erwärmt, so tritt Reduction des Silbers auf Kosten des *Formiates* ein.

e) Durch Wasserstoff kann man das Chloroform in Dichlormethan (Methendichlorür, Bichlorformafer), eine dem Aethylenchlorür ähnlich riechende, bei 40° siedende Flüssigkeit verwandeln, wobei auch *Salzsäure* entsteht, welche in der wässerigen Schicht zu erkennen ist, wenn man Chloroform mit Zink und verdünnter Schwefelsäure stehen lässt:

$$CHCl^3 + 2\,H = \underset{\text{Dichlormethan}}{CH^2Cl^2} + HCl$$

f) Wenn man bei 50° in 6 Th. Wasser 2 Th. Phenol und 4 Th. festes Aetznatron auflöst und nach und nach unter Schütteln 3 Th. Chloroform zusetzt, so entstehen unter bedeutender Erwärmung, welche gemässigt werden muss, hauptsächlich die beiden isomeren Aldehyde der Salicylsäure und der Paraoxybenzoësäure:

$$\underset{\text{Phenolnatrium}}{C^6H^5ONa} + 3\,NaOH + CHCl^3 = 2\,OH^2 + 3\,NaCl + \underset{\text{Salicylaldehyd-natrium}}{C^7H^5O^2Na}$$

und

$$C^6H^5ONa + 2\,NaOH + CHCl^3 = OH^2 + 3\,NaCl + \underset{\text{Paraoxybenz-aldehyd}}{C^7H^6O^2}$$

Die Flüssigkeit nimmt violette, zuletzt rothe Farbe an, welche vermuthlich auf der Bildung von Rosolsäure $C^{20}H^{16}O^3$ beruht. Nachdem das unzersetzte Chloroform abdestillirt ist, wird die Flüssigkeit angesäuert, worauf sich das Salicylaldehyd als röthliche ölige Schicht daraus erhebt. Der untern wässerigen Schicht kann man mit Aether das Paraoxybenzaldehyd entziehen und es aus heissem Wasser umkrystallirt in schwach aromatischen bei 116° schmelzenden Nadeln erhalten. Der liebliche Geruch des Salicylaldehyds ist derjenige der Blüthen von Spiraea Ulmaria; er ist bei weitem weniger durchdringend als der unter c) erwähnte Geruch des Phenylcyanürs.

Geschichte. LIEBIG entdeckte 1831 das Chloroform, indem er Chloral mit Kali zersetzte; fast gleichzeitig wurde es auch ganz selbstständig, bevor LIEBIG's Arbeit bekannt war, von SOUBEIRAN in Paris durch Destillation von Chlorkalklösung mit Weingeist erhalten. Auch von GUTHRIE in New-York scheint das Chloroform zu derselben Zeit bemerkt

Digitized by Google

worden zu sein. DUMAS stellte dessen Zusammensetzung 1834 fest und gab ihm den Namen. Es wurde erst von 1847 an allgemeiner bekannt, als SIMPSON in Edinburgh seine einschläfernde Wirkung zu chirurgischen Zwecken nutzbar machte.

§ 38.

BROMOFORM.

Diese äusserst angenehm, dem Chloroform ähnlich riechende bei 152° siedende Flüssigkeit von 2,9 sp. G. bei 12° entsteht unter anderem bei Einwirkung von Brom auf Methylalcohol bei Gegenwart von Alkalien, z. B.

$$C H^4 O \cdot Na O H \cdot 4 Br = Na Br \cdot 2 O H^2 \cdot C H Br^3$$

Das Bromoform erstarrt bei — 9° zu farblosen Krystallen; seine Dampfdichte beträgt nicht weniger als 8,163. Es ist noch nicht in die Praxis eingeführt worden.

JODOFORM.

Trijodmethan. Formyltrijodid.

Bildung. Diese Verbindung entsteht in ausserordentlich vielen Fällen bei der Einwirkung von Jod und ätzenden oder kohlensauren Alkalien auf Ethane und ihre Derivate, z. B.:

$$C^2 H^6 O \cdot C O^3 Na^2 \cdot 8 J = 2 O H^2 \cdot C O^2 \cdot 2 Na J \cdot 2 C H J^3$$

Allein der Process verläuft nicht in dieser Einfachheit, indem sich unter andern Producten auch Ameisensäure, Essigäther, jodsaures Natrium bilden, so dass die Ausbeute an Jodoform weit geringer ausfällt, als obige Gleichung verspricht.

Auch Zuckerarten, Dextrin, Eiweiss und viele andere organische Körper sind im Stande, Jodoform zu erzeugen.

Darstellung. In einer Auflösung von 2 Th. krystallisirten kohlensauren Natriums (Soda) in 10 Wasser setzt man 1 Th. Weingeist, erwärmt auf 70° und trägt nach und nach 1 Th. gepulvertes Jod ein. Bei langsamer Abkühlung schiesst das Jodoform in kleinen, gegen 20 Procent des verbrauchten Jods betragenden Krystallen an. Diese werden ausgewaschen, bis die abtropfende Flüssigkeit weder Jodnatrium noch Jodat (nach § 242 zu erkennen) enthält und durch Pressen zwischen Papier, zuletzt über Schwefelsäure getrocknet.

Die Mutterlauge liefert möglicherweise noch mehr Krystalle, nachdem der nicht verbrauchte Weingeist davon abgezogen ist; sie wird weiterhin auf Jodnatrium und dieses z. B. zu Jodblei

Digitized by Google

verarbeitet, wenn man nicht von vornherein statt der Soda Kaliumbicarbonat anwendet, um Jodkalium als Nebenproduct zu gewinnen. Auch kann man der Mutterlauge wieder Soda und Weingeist zufügen, sie auf 70° erwärmen und eine eben hinreichende Menge Chlor einleiten, um das Jod frei zu machen, worauf dasselbe erneute Ausbeute an Jodoform liefert, welche dann im ganzen 50 pC des in Arbeit genommenen Jods übersteigen kann.

Zusammensetzung.			
	C	12	3,10
	H	1	0,3
	3 J	381	96,7
	CHJ_3	394	100,0

Eigenschaften. Die gelben Krystalle des Jodoforms, von ungefähr 2,0 specifischem Gewicht, gehören dem hexagonalen System an; aus verdünnten Flüssigkeiten erhält man sie oft in microscopischen sechsstrahligen Gruppen. Das Jodoform besitzt einen safranartigen, sehr stark an Gefässen haftenden Geruch; seine alcoholische Lösung schmeckt unangenehm süsslich. Obwohl erst bei 120° schmelzend, verdunstet das Jodoform schon bei mittlerer Temperatur ganz erheblich, sehr rasch bei 100° und lässt sich mit Wasserdämpfen, nicht für sich, ohne Zersetzung destilliren. Rasch für sich erhitzt gibt es Jod aus. Es löst sich nicht in Wasser, wohl aber in Chloroform und den mit diesem mischbaren Flüssigkeiten. Doch erfordert es gegen 80 Theile kalten und etwa 10 kochenden Weingeistes und 20 Th. kalten Aethers zur Lösung.

Bei 150° in geschlossenem Rohre scheint eine Zersetzung, zunächst in folgender Richtung, einzutreten:

$$2\,CHJ_3 = C\,J_4 \cdot C\,H_2\,J_2$$

Methendijodür

doch scheidet sich sehr bald auch Jod ab. Das Methendijodür, (Methylenjodid), eine gelbliche, bei 2° krystallisirende, bei 180° unter Zersetzung siedende Flüssigkeit, von 3,3 sp. G., lässt sich in dieser Weise gewinnen, nicht aber der Jodkohlenstoff.

Leichter entsteht das Methendijodür, wenn man Jodoform mit Jod auf 150° erhitzt, oder wenn man es mit weingeistiger Kalilösung kocht. Wässerige Aetzlauge greift selbst beim Kochen das Jodoform nicht an.

Auch durch Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor auf Jodoform oder Chloroform entsteht Methendijodür:

$$CHJ_3 \cdot HJ = CH_2J_2 \cdot 2\,J$$

Digitized by Google

Ein trockenes Gemenge von Jodoform und Phosphorchlorid zersetzt sich beim Erwärmen unter Bildung von Chloroform, wohl kaum in folgender einfacher Weise:

$$2\,CHJ_3 \cdot 3\,PCl_5 = 6\,J \cdot 3\,PCl_3 \cdot 2\,CHCl_3,$$

indem auch wohl $CHCl_2J$, Chlorjodoform, entsteht.

Dieses bildet sich bei der Destillation von Jodoform mit Quecksilberchlorid, oder beim Erhitzen der ätherischen Lösungen beider Substanzen auf 150°:

$$CHJ_3 \cdot HgCl_2 = HgJ_2 \cdot CHCl_2J$$

Chlorjodoform ist eine farblose Flüssigkeit von $2{,}_{40}$ sp. G. bei $21{,}_5°$, bei 131° siedend; an der Luft färbt sie sich durch Austritt von Jod.

Durch Einwirkung von Brom auf Jodoform entsteht flüssiges Bromjodoform $CHBr_2J$, das bei 0° zu farblosen Krystallen erstarrt.

Mit Zink, Eisen, Kupfer, Quecksilber, Silber erhitzt, wird das Jodoform zersetzt; beim Zusammenreiben mit Kalium oder Natrium erfolgt Explosion.

Geschichte. SÉRULLAS entdeckte 1822 das Jodoform und hielt es, die so äusserst geringe Menge Wasserstoff übersehend, für Jodkohlenstoff; DUMAS erkannte 1834 seine Zusammensetzung richtig und benannte es demgemäss. BOUCHARDAT empfahl es zuerst (1837) zu medicinischer Anwendung.

§ 39. CHLORALHYDRAT.

Bildung. Wie nach § 36 Gleichung a und b durch Einwirkung von Chlorkalk auf Alcohol zuerst Aldehyd und dann Chloral entsteht, so ist dieses auch der Fall, wenn statt des Chlorkalks Chlorgas angewendet wird:

$$C_2H_6O \cdot 2\,Cl = 2\,HCl \cdot \underset{\text{Aldehyd}}{C_2H_4O}$$

und

$$C_2H_4O \cdot 6\,Cl = 3\,HCl \cdot \underset{\text{Chloral}}{C_2OHCl_3}$$

Der Vorgang bleibt aber keineswegs auf diese einfache Reaction beschränkt (und durch directe Einwirkung von Chlor auf Aldehyd wird nicht einmal Chloral erhalten), sondern es bilden sich auch noch andere Chlorsubstitutionsproducte, z. B.:

Aethylendichlorür	$C_2H_4Cl_2$
Aethylidendichlorür	$C_2H_4Cl_2$
Chloräthyl	C_2H_5Cl

Digitized by Google

Trichloressigsäure	$C^2 H Cl^3 O^2$
Tetrachlormethan	$C Cl^4$

Auch wenn Chlor auf Kohlenhydrate einwirkt, tritt Chloral auf.

Das Chloral ist eine bei 99° siedende Flüssigkeit von $1{,}502$ sp. G. bei 18°; es besitzt einen durchdringenden Geruch und seine Dämpfe greifen die Augen sehr stark an. Mit der sechsfachen Menge concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, erstarrt es nach einigen Tagen zu *Metachloral*, einer porcellanartigen Masse, die in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich ist, im übrigen die chemischen Eigenschaften des Chlorals unverändert besitzt. Bei der Destillation für sich oder mit concentrirter Schwefelsäure geht das Metachloral in Chloral zurück, aber dieses wird ohne äussere Veranlassung sehr bald wieder fest.

Mischt man das Chloral mit wenigen Procenten Wasser, so entsteht eine Lösung, in welcher sich bald Metachloral bildet. Werden aber zu 100 Th. Choral 12 Th. Wasser auf einmal gegeben, so erstarrt es zu Krystallen von Chloralhydrat.

Darstellung. Trockenes Chlorgas wird ununterbrochen, aber langsam während einiger Wochen in Weingeist von mindestens 94 Gew.-Procenten geleitet, zuletzt unter Erwärmung auf 60°, bis die Salzsäureentwickelung nachlässt.

Das mit gleichviel concentrirter Schwefelsäure vermischte Rohproduct wird alsdann durch Erwärmen in kupfernen, verbleiten und mit Rückflusskühler versehenen Blasen von Chlor und Salzsäure befreit; hierauf destillirt zwischen 95 und 100° das Chloral ab. Dasselbe wird rectificirt, in Glasgefässen aufgefangen und in das Hydrat übergeführt.

Indem man 12 pC. Wasser zu dem wasserfreien Chloral gibt, trägt man Sorge, die Temperatur auf 45° zu bringen, worauf erst bei Abkühlung auf etwa 35° die Ausscheidung lockerer Krystalle des Hydrates beginnt, so dass der alsdann noch flüssige Theil abgegossen werden kann, um dichtere, bei manchen Käufern beliebtere Krusten zu erhalten. Vollständig rein fällt das Chloralhydrat aus, wenn man es schliesslich aus warmem Benzin oder Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt.

Wird das Moleculargewicht des Weingeistes = 48 gesetzt, so würden daraus $165{,}15$ Chloralhydrat hervorgehen können, wenn keine Nebenproducte entständen. Bei der Fabrication im grossen wird kaum so viel Chloralhydrat gewonnen, als man Alcohol verbraucht.

Digitized by Google

Zusammensetzung.

2 C	24,10		
O	16,0		
H	1,10	147,15	89,13
3 Cl	106,5		
OH^2		18,10	10,87
$CCl^3COH + OH^2$ oder $CCl^3CH(OH)^2$		165,5	100,00

Eigenschaften. Die Krystalle des Chloralhydrates gehören dem monoklinischen System an und sind ausgezeichnet spaltbar. Sie schmelzen unter Verbreitung eines stechenden Geruches bei 58° zu einer Flüssigkeit von 1,575 spec. Gew., welche bei 46° wieder erstarrt. Die Krystalle zerfallen bei 78° in Chloral und Wasser; ersteres liefert, besonders noch in Gesellschaft von Wasser, nicht brennbare Dämpfe. Bei 0° löst 1 Theil Wasser 2 Theile Chloralhydrat unter Erkältung zu einer anfangs neutralen Flüssigkeit von eigenthümlichem scharfem Geschmacke, welcher bei Verdünnung verschwindet, sobald der Gehalt der Auflösung auf etwa $^1/_{300}$ sinkt. Die Krystalle werden auch aufgenommen von allen flüssigen Kohlenwasserstoffen, Alcoholen und Aetherarten, von ätherischen und fetten Oelen. Von Schwefelkohlenstoff bedarf das Chloralhydrat bei 17° ungefähr 45 Th. zur Lösung, bei 45° nur 4 Theile; diese Flüssigkeit enthält mehr Wasser in klarer Lösung, als Schwefelkohlenstoff allein aufzunehmen vermag.

Es scheint keine Flüssigkeit zu geben, in welcher Chloralhydrat unlöslich wäre. Auf Wasser kreisen seine Stückchen wie Campher.

Die § 36 erwähnte Zersetzung des Chlorals durch Alkalien geht genau nach jenem Schema vor sich, wenn reines Chloralhydrat z. B. mit Aetznatron erwärmt wird:

$$\underset{\text{Chloralhydrat} = 165,5}{C^2OHCl^3} + OH^3 \cdot NaOH = OH^2 \cdot CHO^2Na \cdot \underset{\text{Chloroform} = 119,5}{CHCl^3}$$

165,5 : 119,5 = 100 : 72,12; d. h. 100 Chloralhydrat liefern 72,12 Chloroform, welche Menge, in Grammen ausgedrückt, bei 15° einem Volum von 48,1 ccm entspricht, da das specifische Gewicht des Chloroforms = 1,50.

Das Chloralhydrat wird auch zersetzt beim Erhitzen mit dem sechsfachen Gewichte Glycerin auf ungefähr 200°; neben Chloroform geht bei 82° siedender senfölartig riechender Ameisensäureallylester $CH(C^3H^5)O^2$ über.

Eine Lösung von 3 Th. Chloralhydrat in 1 Wasser gibt bei der Sättigung mit Schwefelwasserstoff nach einer Stunde

Digitized by Google

infolge nachstehender Reaction farblose Krystalle von mercaptanähnlichem Geruche:

$$2\,(\underset{\text{Chloralhydrat}}{C^2OHCl^3 + OH^2})\cdot SH^2 = 2\,OH^2\cdot \underset{\text{Krystalle der neuen Verbindung}}{(CCl^3.CHOH)^2S}$$

Letztere lösen sich in Alcohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, werden aber durch Wasser zersetzt.

Wird Schwefelammonium jener Chloralhydratlösung zugesetzt, so entstehen rothe oder rothbraune amorphe Niederschläge unter Ausscheidung von Schwefel; durch frisches Kaliumsulfhydrat entstehen, jedoch höchstens bis 3 pC des angewendeten Chloralhydrates betragend, gut ausgebildete Rhomboëder:

$$C^4H^7Cl^3SO^2 = \begin{matrix} CCl^3CHOH \\ CH^3CHOH \end{matrix}\Big\rangle S$$

Nach dem Genusse von Chloralhydrat tritt im Harne die krystallisirbare *Urochloralsäure* (vermuthlich $C^7H^{12}Cl^2O^6$) auf.

Bringt man eine concentrirte Auflösung von Chloralhydrat mit Silbernitrat zusammen, so tritt im Dunkeln, aber nur sehr langsam, Reduction des Silbers ein, durch Gegenwart von Ammoniak wird sie rasch hervorgerufen. Beim Schütteln einer Auflösung von 3 Chloralhydrat in 1 Wasser mit einer gesättigten Lösung von Natriumbisulfit findet eine Vereinigung beider Verbindungen statt. Auch mit Cyanwasserstoff tritt das Chloralhydrat bei anhaltender Erwärmung auf 120° zu einer gleichfalls krystallisirenden beständigen Verbindung zusammen.

In allen diesen und in noch andern Beziehungen verhält sich das Chloral wie ein Aldehyd; in $CH^3.CHO$ hat Austausch von H^3 gegen Cl^3 ohne Aenderung der Aldehydnatur stattgefunden. Sowie das Aldehyd durch Oxydation in CH^3COOH, Essigsäure, übergeht, so liefert das Chloralhydrat leicht Trichloressigsäure CCl^3COOH.

Man setzt zu diesem Zwecke das Chloralhydrat mit 3 Theilen rauchender Salpetersäure während einiger Tage dem Sonnenlichte aus und destillirt die bei 195° siedende chlorirte Säure ab, oder man mischt allmählich unter Abkühlung concentrirte Lösungen von Chloralhydrat und Kaliumpermanganat, worauf trichloressigsaures Kalium $C^2Cl^3O^2K$ entsteht.

Gibt man vorsichtig zu 2 Th. Cyankalium, welche mit absolutem Alcohol zerrieben werden, 5 Th. Chloralhydrat in weingeistiger Lösung, so entweicht Blausäure unter Bildung von Dichloressigsäure:

$$CCl^3COH + OH^2\cdot CNK = KCl\cdot CNH\cdot C^2H^2Cl^2O^2$$

Digitized by Google

Wird die Mischung erwärmt bis die Einwirkung aufhört und mit Wasser verdünnt, so scheidet sich Dichloressigsäureäthylester $C^2 H Cl^2 O^2 C^2 H^5$ als dickliche Flüssigkeit aus, welche bei 157° abdestillirt werden kann.

Die Umwandlung des Chlorals in Aldehyd gelingt leicht, wenn man seine concentrirte Auflösung in Berührung mit Zink auf 50° bringt und allmälig verdünnte Salzsäure zugiesst. Das bei 21° siedende Aldehyd erstarrt in der sehr stark abzukühlenden Vorlage theilweise zu der festen polymeren Form des Paraldehyds.

Prüfung. Die Krystalle des Chloralhydrats müssen trocken und neutral sein; ihre wässerige Lösung zeigt saure Reaction. Man prüft daher auf freie Säure in weingeistiger Lösung; diese darf auch durch Silbernitrat nicht getrübt werden. Das Chlor kann im Chloralhydrat nachgewiesen werden, nachdem man es mit rauchender Schwefelsäure erwärmt hat.

Das Chloralhydrat muss sich ohne Rückstand verflüchtigen und darf von erwärmter concentrirter Schwefelsäure nicht braun gefärbt werden; dieselbe entzieht ihm Wasser und verwandelt es in festes Chloral (Metachloral).

Die schärfste Prüfung des Chloralhydrats gründet sich auf die in pg. 111 angeführte Zerlegung mit Aetznatron. 1 Mol. Chloralhydrat = $165{,}5$ verlangt 1 Mol. Natron Na H O = 40, d. h. 1000 cc Normalnatronlösung. Man wägt zu diesem Zwecke z. B. $6{,}620$ g Chloralhydrat ab, löst es in gleichviel Wasser und lässt bei gelinder Erwärmung 44 cc Normalnatron zufliessen. Da zur Zerlegung nur 40 cc erforderlich sind, so muss die Flüssigkeit jetzt alkalisch reagiren, aber durch 4 cc Normalsalzsäure wieder neutral werden, sofern man mit reinem Chloralhydrat zu thun hatte. Ist zur Neutralisirung mehr Salzsäure erforderlich, so war nothwendig entsprechend weniger Chloral vorhanden. Nennt man a die Zahl der zugesetzten cc Natron, b die der Normalsalzsäure, x das wirklich vorhandene Chloralhydrat, so ist $x = (a - b)\ 0{,}1655$.

Das Chloroform, das in dieser Art gebildet wird, setzt sich sehr bald klar ab; nimmt man die Zersetzung in einer graduirten Glasröhre vor, so kann es scharf gemessen werden. 10 g Chloralhydrat geben $4{,}8$ cc Chloroform, so dass dessen Volum sofort Aufschluss über die geprüfte Waare gibt.

Diese Prüfung ist um so wichtiger, als das Chloral im Stande ist, bei Gegenwart von Alcohol mit demselben zu einer dem Chloralhydrat äusserst ähnlichen Verbindung zusammenzutreten. Dieses *Chloralalcoholat* ist weniger löslich im Wasser, so dass es zunächst, mit gleich viel Wasser zusammengebracht,

Digitized by Google

nur ölige Tropfen bildet, die sich erst bei weiterem Wasserzusatze klar auflösen, wie es bei dem Hydrat sofort geschieht; auf eine reine Wasserfläche gestreute Schüppchen des Chloralalcoholates gerathen in kreisende Bewegung. Das Alcoholat schmilzt schon bei 50°, beginnt jedoch erst bei 115° zu sieden; seine Dämpfe sind, im Gegensatze zum Hydrat, entzündlich.

Das Moleculargewicht des Alcoholats $C^2OHCl^3 + C^2H^6O$ ist $= 147{,}5 + 46 = 193{,}5$.

$193{,}5$ Chloralalcoholat erfordern zur Zersetzung dieselbe Menge Natronlauge, nämlich 1000 cc, welche zur Zerlegung von $165{,}5$ g Chloralhydrat nothwendig ist. 10 g Chloralhydrat werden also zersetzt durch $60{,}4$ cc Normalnatronlauge, aber 10 g Chloralalcoholat schon durch $51{,}7$ cc Normalnatronlauge. Da die Zersetzung in beiden Fällen unabhängig vom Krystallwasser und vom Alcohol verläuft, so gibt 1 Mol. Chloralalcoholat, in Gramm ausgedrückt, auch nicht mehr und nicht weniger als $119{,}5$ g Chloroform, nämlich 1 Mol.; 100 g des Alcoholats liefern also nur $61{,}8$ g $= 41{,}2$ cc Chloroform.

Durch diese volumetrischen Bestimmungen gibt sich somit das Alcoholat gleichfalls zu erkennen. Befeuchtet man dasselbe in der Kälte mit rauchender Salpetersäure, so findet eine sehr lebhafte Entwickelung rother Dämpfe statt, während Chloralhydrat bei gleicher Behandlung nicht angegriffen wird.

Geschichte. Chloral und Chloralhydrat wurden 1832 von LIEBIG entdeckt. Er übersah die geringe Menge Wasserstoff, die ersteres enthält; DUMAS ermittelte 1834 dessen wirkliche Zusammensetzung. BUCHHEIM entdeckte 1861 die schlaferregende Wirkung des Chlorals, welche LIEBREICH 1869 zu medicinischer Anwendung empfahl, indem er sich von der Vorstellung leiten liess, dass dieselbe auf Chloroform beruhe, welches bei der Auflösung des Chlorals in dem alkalisch reagirenden Blute auftrete. Diese Erklärung hat sich jedoch als unzutreffend erwiesen.

BROMALHYDRAT.

Das Bromal C^2OHBr^3 und *Bromalhydrat* $C^2OHBr^3 + OH^2$ zeigen sich vollkommen dem Chloral und Chloralhydrat entsprechend. Bromal entsteht leicht durch directe Einwirkung von Brom auf Aldehyd und geht zwischen 160 und 180° über. Durch Aetzlauge wird es in Formiat und Bromoform zersetzt.

Das Bromalhydrat schmilzt bei $53{,}5$, ist weniger löslich in Schwefelkohlenstoff als das Chloralhydrat und schmeckt nicht minder scharf als dieses.

Jodal ist nicht bekannt.

Digitized by Google

§ 40. GLYCERIN.

Bildung. Die Fette, Ester des dreiwerthigen Alcohols, Glycerin $C^3H^5(OH)^3$ oder $CH^2OH.CHOH.CH^2OH$, sind die einzigen in der Natur vorkommenden Glycerinverbindungen und zwar stellen sie immer nur neutrale Ester dar. Wie andere Ester zersetzen sich die Fette beim Kochen mit Alkalien in Alkalisalze, welche man *Seifen* nennt, und den Alcohol, das Glycerin. Die Säuren lassen sich aus den Seifen durch Mineralsäuren abscheiden; es sind stets einbasische Säuren, die *Fettsäuren* im weitern Sinne.

Jedes Fett liefert bei der *Verseifung*, wie jene Zerlegung vermittelst der Alkalien heisst, mehrere Fettsäuren, welche jedoch nicht etwa einem und demselben Ester entstammen, sondern die Fette sind Gemenge der Ester verschiedener Säuren. Dieselben können auch gedacht werden als entstanden aus der Verbindung von 3 Mol. Säure mit 1 Mol. des Glycerins unter Austritt von 3 At. Wasser, das Stearin z. B. ist demnach

$$\underset{\text{Stearinsäure}}{3\,C^{18}H^{36}O^2} + \underset{\text{Glycerin}}{C^3H^5(OH)^3} - 3\,OH^2 = \underset{\text{Stearin}}{C^3H^5(C^{18}H^{35}O^2)^3}$$

Oder in 3 Mol. Stearinsäure werden 3 H ersetzt durch die Gruppe C^3H^5: $(C^{18}H^{35}O^2)^3C^3H^5$; diese Gruppe ist gleich zusammengesetzt wie die Gruppe Allyl.

Die letztere vertritt nur 1 Atom H, während die im Glycerin anzunehmende Gruppe C^3H^5 für 3 H einzutreten vermag, daher sie als *Glyceryl* oder Propenyl C^3H^5 (III) vom Allyl C^3H^5 (I) unterschieden wird. Die Verbindungen dieser beiden Alkyle jedoch lassen sich in einander überführen.

Glycerin entsteht auch in noch nicht aufgeklärter Weise bei der Gärung des Zuckers und findet sich daher zu ungefähr $^1/_2$ bis 1 pC in den Weinen.

Darstellung. Die Zerlegung der Fette zum Zwecke der Gewinnung des Glycerins wird in grossem Masstabe vermittelst überhitzten Wasserdampfes von 288° bis 315° ausgeführt. Das Destillat ist rohes wasserhaltiges Glycerin mit aufschwimmenden Fettsäuren. Die untere Schicht wird bei möglichst niedriger Temperatur auf das sp. G. 1,15 eingedampft und dann während einiger Stunden vermittelst eines durchgehenden Dampfstromes auf 110° erhitzt. Wenn derselbe nicht mehr saure Reaction zeigt, wird das Glycerin auf 180° gebracht, wobei es mit überzugehen beginnt. Die Dämpfe werden einer systematischen Abkühlung unterworfen, so dass sich in einem nächsten Kühlraume nahezu wasserfreies Glycerin verdichtet, in einem folgenden Wasser mit wenig Glycerin und schliesslich beinahe reines

Digitized by Google

Wasser. Oft ist aber auch das erstere noch nicht rein genug und muss einer Rectification in gleicher Weise unterworfen werden, wobei beträchtlicher Verlust durch Bildung dunkelfarbiger condensirter Glycerine (Polyglycerine) unvermeidlich ist.

Man kann auch die Fette mittelst Kalk zersetzen, aus der Auflösung des Glycerins durch Schwefelsäure den Kalk fällen, die freie Säure mit kohlensaurem Kalk beseitigen, das Filtrat mit Thierkohle behandeln und in Vacuumpfannen concentriren.

Der Talg der Kerne der Ölpalme Westafricas, *Elaeis guineensis* Jacq. liefert gegenwärtig wohl das meiste Glycerin.

Zusammensetzung.

	3 C	36	39,1
	8 H	8	8,7
CH^2OH	3 O	48	52,2
$\dot{C}H\ OH$ oder $C^3H^5(OH)^3$		92	100,0
$\dot{C}H^2OH$			

Eigenschaften. Das Glycerin ist von mildem, süssem Geschmacke, farblos, geruchlos und dickflüssig. Specifisches Gewicht 1,264 bei 15°. Vollkommen entwässert setzt es bei 0° unter nicht immer beliebig hervorzurufenden Umständen harte Krystalle ab, welche, in grössere Massen desselben Glycerins geworfen, bald den grössten Theil desselben zur Krystallisation zu bringen vermögen. Die Krystalle zeigen ein specifisches Gewicht von 1,262, gehören dem rhombischen System an und ziehen sehr begierig Wasser an, in welchem Falle sie sich dann schon bei 10° wieder verflüssigen. Der Schmelzpunkt völlig wasserfreier Krystalle scheint über 23° zu liegen.

In ganz dünner Schicht verdampft das Glycerin leicht bei 100°; in volles Sieden gelangt es bei 290°, indem es sich z. B. aus offener Schale in dichten Nebeln erhebt, welche sich durch eine Flamme entzünden lassen und nur wenig leuchtend fortbrennen. Man kann daher das Glycerin auch an einem Dochte brennen lassen. Es mischt sich mit Wasser und Alcohol, jedoch weder mit Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, noch mit fetten und ätherischen Oelen oder Kohlenwasserstoffen. Es besitzt im allgemeinen ein dem des Wassers ähnliches Lösungsvermögen, nimmt jedoch einzelne Körper in grösserer Menge auf. So erfordert Alaun bei 15° nahezu 9 Th., Borax 14 Th. Wasser zur Lösung, während für den ersteren 2,5 Th. Glycerin und für Borax 1,7 Th. genügen. Brucin, welches etwa 800 Th. kaltes Wasser beansprucht, löst sich in 40 Th. Glycerin auf, scheidet sich aber freilich nach einiger Zeit grossentheils wieder aus. Arsenigsäure-Anhydrid, Salicylsäure, neutrales Chininsulfat sind ebenfalls in Glycerin sehr viel reichlicher löslich als in Wasser.

Digitized by Google

Wismutverbindungen, welche durch Wasser zersetzt werden, bleiben klar, wenn man sie vorher mit Glycerin mischt; auch das Verhalten der Antimonlösungen, Kupferlösungen, Eisenlösungen u. s. w. zu Reagentien wird durch die Gegenwart von Glycerin abgeändert, z. B. aus den letztern durch Alkalien kein Hydroxyd gefällt.

Das Lösungsvermögen wenigstens des entwässerten Glycerins äussert sich immer nur sehr langsam, so das es nicht leicht ist, gesättigte Glycerinlösungen herzustellen.

Die meisten in Glycerin löslichen Substanzen werden von demselben in der Kälte fast gar nicht aufgenommen, sondern erst bei längerem Erwärmen. Die obigen Zahlenangaben beziehen sich auf Glycerinlösungen, welche in der Wärme hergestellt, aber erst nach langer Ruhe in der Kälte geprüft werden.

Das Glycerin vermag auch viele Gase und Dämpfe in weit grösserer Menge zurückzuhalten als das Wasser.

Leicht oxydirbare oder sonst veränderliche Körper werden durch das Glycerin in bemerkenswerther Weise geschützt; so zeigen sich Glycerinauflösungen von Eisenvitriol, von schwefeliger Säure, Schwefelwasserstoff, Blausäure auffallend haltbar. Viele chemische Processe, die in Flüssigkeiten vor sich gehen, werden durch Glycerin sehr verzögert.

Seitdem das Glycerin als natürlicher Bestandtheil der Weine erkannt worden ist, hilft man bisweilen geringeren Sorten derselben durch Zusatz von Glycerin nach, so dass eine vergleichende Bestimmung des letztern mitunter nöthig wird. Man dampft den Wein mit Bimsteinpulver zur Trockne ein und entzieht dem Rückstande durch warmen officinellen Aetherweingeist Bernsteinsäure, Zucker und Glycerin. Das Filtrat mit Kalkmilch eben gesättigt und der Destillation unterworfen, hinterlässt eine trockne Masse, aus welcher durch siedenden Weingeist ($0{,}83$ spec. Gew.) hauptsächlich Glycerin weggeführt wird. Nach dem Verjagen des Alcohols bleibt es zurück, wird gewogen und kann namentlich auch durch Ueberführung in Nitroglycerin bestimmter nachgewiesen werden.

Zersetzungen und Verbindungen. Glycerin in 20 Th. Wasser erleidet bei 40° durch Bacillus-Pilze (Familie der Schizomyceten), nicht durch die Alcohol-Gärungspilze, bei Gegenwart von kohlensaurem Kalk und Ammoniaksalzen lebhafte, wochenlang dauernde Gärung, wobei Wasserstoff, Kohlensäure, Normalbutylalcohol, Normalbuttersäure, Capronsäure neben geringen Mengen anderer Alcohole und Säuren derselben Reihe, auch eine nichtflüchtige Säure (Milchsäure?), auftreten. Die Dauersporen jener Bacillen verschafft man sich durch Schütteln

Digitized by Google

von Heu mit Wasser; 10 000 Th. der colirten Flüssigkeit mischt man bei: 500 Theile Glycerin, 2 Magnesiumsulfat, 5 Kaliumphosphat, 20 Ammoniumsulfat, 100 Kaliumcarbonat.

Durch wasserentziehende Mittel wird das Glycerin in *Allylaldehyd* $CH^2 CH . CHO$ *(Acroleïn)* übergeführt, z. B. durch Erhitzen mit Kaliumbisulfat $KSHO^4$ oder Phosphorsäureanhydrid:

$$C^3H^5(OH)^3 = 2\,OH^2 \cdot C^3H^4O$$

Acroleïn ist eine mit Wasser nicht mischbare, bei 52° siedende Flüssigkeit von höchst widerwärtigem Geruche und scharfer Wirkung auf die Schleimhäute; bei der Aufbewahrung geht sie in festes *Disacryl* über.

Bei vorsichtiger Oxydation mit Salpetersäure liefert das Glycerin die syrupartige Glycerinsäure $\begin{matrix} CH^2OH \\ \dot{C}H\ OH \\ \dot{C}O\ OH \end{matrix}$, deren Bleisalz gut krystallisirt.

Durch Glycerin wird Kaliumpermanganatlösung ruhig entfärbt; tropft man aber fast oder völlig entwässertes warmes Glycerin auf gepulvertes Permanganat, so entzündet sich ersteres.

Mit anorganischen Sauerstoffsäuren liefert das Glycerin unter Wasseraustritt Ester. So mit Salpetersäure z. B. den neutralen Salpetersäureglycerylester, das sogenannte *Nitroglycerin:*

$$\underset{\text{Glycerin}}{C^3H^5(OH)^3} \cdot 3\,\underset{\text{Salpetersäure}}{NO^3H} = 3\,OH^2 \cdot \underset{\text{Nitroglycerin}}{C^3H^5(NO^3)^3}$$

Die Bildung dieses Esters geht sehr leicht vor sich; man löst 20 Th. Natriumnitrat in 40 Th. concentrirter Schwefelsäure und rührt nach guter Abkühlung nach und nach unter Vermeidung der Erhitzung 7 Th. fast oder ganz entwässertes Glycerin ein. Nach einiger Zeit sammelt sich das Nitroglycerin an der Oberfläche, wird abgezogen und mit Wasser gewaschen, welchem zuletzt eine geringe Menge Natronlauge zugesetzt wird, bis das Nitroglycerin nicht mehr sauer reagirt.

Von dem Wasser, das es noch enthält, wird es durch Schütteln mit 5 bis 10 pC Glycerin befreit; das Nitroglycerin sinkt vermöge seines hohen specifischen Gewichtes (1,60) bald entwässert zu Boden. Es erstarrt bei — 20°, ist löslich in Aether und Weingeist, nicht in absolutem Alcohol und nicht in Wasser, schmeckt gewürzhaft süss und wirkt sehr giftig. Durch rasche Erhitzung, auch durch den Schlag des Hammers explodirt schon ein einziger Tropfen mit starkem Knall, auch unterliegt es bei der Aufbewahrung mitunter ohne äussern Anstoss

Digitized by Google

der Zersetzung. Die Gefahren des Nitroglycerins bei seiner Anwendung zum Sprengen werden grösstentheils dadurch vermieden, dass man 73 Theile desselben mit 27 Th. Kieselguhr zu sogenanntem *Dynamit* mischt. Die Kieselerde wird mit Wasser angerührt und in Patronenformen gepresst, scharf getrocknet und nimmt dann leicht das Nitroglycerin auf. Dieses Präparat explodirt bei der Entzündung, aber nicht mehr durch den Schlag.

Dass das Nitroglycerin ein Ester und kein Nitrokörper ist, geht daraus hervor, dass es durch Alkalien in Glycerin und Säure zerlegt wird.

Wie § 30 hervorgehoben, bilden mehrbasische Säuren vorzugsweise saure Ester. Wenn gleichviel concentrirte Schwefelsäure und Glycerin allmählich gemischt werden, so entsteht saurer Schwefelsäureglycerylester:

$$C_3H_5\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} \cdot SO_4H_2 = OH_2 \cdot C_3H_5\begin{cases}SO_4H\\OH\\OH\end{cases}$$

Schwefelsäureglycerylester

Derselbe enthält an Stelle eines der in der Schwefelsäure durch Metalle vertretbaren Wasserstoffatome das Alkyl Glyceryl $C_3H_5^{III}$, aber ausserdem noch zwei Hydroxylgruppen des dreiwerthigen Alcohols. Das zweite Wasserstoffatom des Schwefelsäurerestes ist immer noch vertretbar durch Metalle, daher dieser saure Schwefelsäureglycerylester als Glycerylmonosulfat, Glycerinschwefelsäure, dem Monäthylsulfat § 29 vergleichbar ist. Wenn das Gemisch von Schwefelsäure und Glycerin mit Soda gesättigt wird, so erhält man das neutrale Natriumsalz:

$$C_3H_5\begin{cases}SO_4Na\\OH\\OH\end{cases}$$

Auch die Haloidverbindungen des Glyceryls sind darstellbar.

Bei der Destillation des Glycerins mit Chlorcalcium entsteht $(C_3H_5)_2O_3$ *Glycerinäther* von 1,16 sp. G. bei 16°, bei 172° siedend, mit Aether, Alcohol und Wasser mischbar.

Dieser Aether entsteht aus 2 Mol. Glycerin = $C_6H_{16}O_6$
unter Austritt von Wasser . . . . . H_6O_3
Glycerinäther $C_6H_{10}O_3$

Die Reaction geht aber weiter und unter Abspaltung von $2\,OH_2$ von dem Glycerinäther tritt auch C_6H_6O, *Phenol*, auf.

Prüfung. Nach der Pharmacopoea Germanica soll das specifische Gewicht des Glycerins 1,123 bis 1,125 betragen, welche Concentration für die Praxis zweckmässiger ist, als das wasser-

Digitized by Google

freie allzu zähflüssige Präparat, welches doch rasch Wasser anzieht. Das sp. G. des wasserfreien Glycerins bei 15° ist 1,264

bei	5	Procent	Wasser	beträgt	es 1,250
	10	„	„	„	„ 1,237
	15	„	„	„	„ 1,224
	20	„	„	„	„ 1,211

Das Glycerin darf Lakmuspapier nicht verändern, durch Vermischen mit Bleiessig und durch Sättigung mit Schwefelwasserstoff nicht getrübt werden. Ammoniumoxalat würde darin eine Trübung erzeugen, wenn das Glycerin kalkhaltig wäre. Mit einem Gemenge von 1 Th. Aether und 3 Th. Weingeist mischt sich das Glycerin klar. Auf Zucker wird es durch Eindampfen mit gleichviel verdünnter Schwefelsäure geprüft. Wenn letztere Wasser verliert, so entsteht ohne äussere Veränderung Glycerylsulfat, aber bei Gegenwart von Zucker tritt Färbung ein. Wird die braun gewordene Mischung neutralisirt und mit alkalischem Kupfertartrat (§ 79) versetzt, so lässt sie rothes Kupferoxydul fallen, sofern Zucker zugegen war. Noch einfacher gibt sich Zucker zu erkennen, wenn Glycerin in einer Platinschale zum Sieden erhitzt und dann angezündet wird, wobei es ohne Rückstand verbrennt, wenn es rein ist; Zucker würde viel Kohle hinterlassen.

Buttersäure $C^4H^8O^2$ verräth sich durch saure Reaction, könnte abdestillirt werden, da sie bei 163° siedet oder liesse sich dem Glycerin vermittelst Aether entziehen. Die Pharmacopöe schreibt vor, die Anwesenheit der Buttersäure in Glycerin dadurch nachzuweisen, dass man es mit Weingeist und concentrirter Schwefelsäure mische.

Dabei würde der angenehm obstartig riechende Buttersäureäthylester entstehen. Diesem Versuche würde zweckmässiger Weise die Darstellung der Buttersäure vermittelst Ausziehen mit Aether und Destillation vorausgehen. Die Pharmacopöe verlangt endlich, dass ammoniakalisches Silbernitrat durch Glycerin nicht reducirt werde, aber es scheint, dass Silbersalze selbst durch reinstes Glycerin reducirt werden, jedenfalls schon bei gelindester Erwärmung.

Geschichte. SCHEELE (1783) beobachtete zuerst, dass sich bei der Bereitung von Pflaster aus Olivenöl ein süsser Körper bilde und fand auch, dass andere Öle, Schweinefett und Butter dieses *Ölsüss* ebenfalls liefern. Vom Zucker unterschied SCHEELE das Glycerin, weil er dasselbe nicht in Gärung versetzen konnte und auch wegen seiner Unempfindlichkeit gegen Aetzkali. SCHEELE erkannte schon, dass der aus dem Pflaster vermittelst Schwefelsäure wieder abzuscheidende Antheil des Fettes sich

Digitized by Google

dann rascher mit Bleioxyd verbinde als das Fett. Der Name *Glycerin* wurde von CHEVREUL dem Ölsüss beigelegt und die Zusammensetzung der Fette 1811 bis 1823 durch denselben aufgeklärt. Die von ihm und GAY-LUSSAC 1825 wahrgenommene Zersetzung der Fette durch Wasserdampf wurde 1854 von WILSON und PAYNE zur fabrikmässigen Gewinnung des Glycerins verwerthet. PASTEUR entdeckte 1858 das Glycerin im Weine.

Das Nitroglycerin ist 1847, im Anschlusse an die damals so ungeheures Aufsehen erregenden Verhandlungen über die Schiessbaumwolle (§ 89), zuerst von SOBRERO in Turin dargestellt worden.

GLYCERINSALBE.

2 Th. Weizenstärke werden mit 1 Th. Wasser angerieben, 10 Th. Glycerin zugesetzt und das Gemenge im Wasserbade erwärmt, bis es in eine gleichmässig durchscheinende Masse verwandelt ist, welche 1860 von Apotheker SIMON in Berlin als *Unguentum Glycerini* eingeführt, jetzt eine Stelle in der Praxis erhalten hat.

Bei der obigen Behandlung quillt das Amylum gewaltig auf, indem es das ihm gebotene Wasser und Glycerin zwischen seine kleinsten Theilchen einlagert. Die Aufquellung ist vom Glycerin vollkommen unabhängig und nur bedingt durch das Wasser, welches die Stärke (§ 85) schon enthält, dasjenige, welches zugesetzt wird und endlich durch den Wassergehalt des Glycerins.

Wasserfreies Glycerin wirkt auf getrocknete Stärke bei 100° selbst nach längerer Zeit gar nicht ein. Wasser allein gibt aber mit Stärke jene ungleichmässige rasch saure Reaction annehmende Masse, welche man Kleister nennt. Durch Glycerinzusatz erhält das Präparat eine ganz andere Consistenz, wodurch es zur „Salbe" brauchbar wird, ein gefälliges Aussehen und endlich weit grössere Haltbarkeit. Nur zieht das Glycerin Wasser an. 2 Th. Stärkemehl vermögen übrigens weit mehr als 10 Th. Glycerin zu binden; verschiedene Stärkemehlsorten verhalten sich jedoch in Betreff der Quellbarkeit etwas verschieden.

Bei 160° bis 170° wird die Stärke bei Abwesenheit von Wasser durch Glycerin in eine nachher in Wasser völlig lösliche Form übergeführt.

Digitized by Google

VII. NICHTAROMATISCHE ORGANISCHE SÄUREN.

§ 41. AMEISENSÄURE.

Durch Oxydation der Alcohole $C^n H^{2n+2} O$ entstehen die Aldehyde $C^n H^{2n} O$ und aus diesen durch weitere Oxydation die Säuren $C^n H^{2n} O^2$. Jedem der § 26 angedeuteten Ethane entspricht eine Säure, dem Butan zwei, jedem höhern Ethan mehr als zwei isomere Säuren. Die Säuren von der erwähnten Formel bilden wie die Ethane, Alkyle, Alcohole unter sich eine homologe Reihe; mit Ausnahme der Ameisensäure (Essigsäure und Propionsäure?) kommen sie als Glycerylester in der Natur vor, nämlich (§ 56) in den Fetten der Pflanzen und Thiere. Die Reihe der homologen Säuren von der Formel $C^n H^{2n} O^2$ heisst daher die Reihe der *Fettsäuren.* Propionsäure und Essigsäure stimmen in ihrem ganzen Wesen überein mit der höhern Gliederreihe, den eigentlichen Fettsäuren; nur die Ameisensäure zeigt auffallende Besonderheiten, für welche Grund genug in ihrem Bau nachzuweisen ist.

Die Ameisensäure kann aus dem Methylalcohol durch Oxydation erhalten werden:

$$\underset{\text{Methylalcohol}}{CH^4O} + 2O = \underset{\text{Ameisensäure}}{OH^2 \cdot CH^2O^2}$$

Die 4 Affinitäten des einzigen Kohlenstoffatomes sind in dieser Säure in folgender Weise gesättigt:

$$OH - \overset{H}{\overset{|}{\dot{C}}} = O$$

nämlich durch H, durch die einwerthige Gruppe OH und durch den zweiwerthigen Sauerstoff. Mit dem Wasserstoffatom ist durch eine Affinität verbunden die Gruppe *Carboxyl* CO OH, welche demgemäss als einwerthig zu betrachten ist.

Wird ihr Wasserstoff durch Metalle ersetzt, so entstehen Ameisensäure-Salze, Formiate.

Denkt man sich das ausser der Carboxylgruppe vorhandene Atom Wasserstoff durch ein Alkyl (§ 26) ersetzt, so bildet sich eine Säure aus der homologen Reihe der Fettsäuren. In der Essigsäure z. B. lässt sich ein solcher Tausch von Methyl gegen H annehmen: aus Ameisensäure $H . COOH$ würde $CH_3 COOH$, Essigsäure. Das Alkyl $C^{17}H^{35}$ würde in ähnlicher Weise zu der Stearinsäure $C^{17}H^{35} . COOH$ führen.

Digitized by Google

Ganz allgemein enthalten organische Säuren (abgesehen von denjenigen, welche unorganische Säurereste einschliessen) die Carboxylgruppe, deren Wasserstoff durch Metall ersetzbar ist. In einbasischen Säuren kommt eine Carboxylgruppe vor, in zweibasischen zwei. Vom Benzolkern leitet sich z. B. die einbasische Benzoësäure $C^6H^5 . COOH$ ab, während die Formel $C^6H^4 (COOH)^2$ zweibasischen Säuren entspricht. Als einfachste zweibasische Säure erscheint die Oxalsäure $COOH . COOH$. Die Ameisensäure weicht von den übrigen organischen Säuren dadurch ab, dass in ihr die Carboxylgruppe nicht mit einer kohlenstoffhaltigen Atomgruppe, sondern nur mit H verbunden ist.

Vorkommen der Ameisensäure. Sie findet sich in geringer Menge in einzelnen Mineralwassern, in Thieren, wie namentlich in Ameisen und Raupen, ferner in manchen Pflanzen. Die Brennhaare der Nesseln enthalten Ameisensäure; die Früchte von *Sapindus Saponaria* L, die Tamarinden, Fichtennadeln liefern bei der Destillation mit Wasser Spuren von Ameisensäure. Im letztern Falle dürfte sie aus Terpenthinöl entstanden sein.

Bildung. Bei der Oxydation der verschiedenartigsten organischen Körper wird Ameisensäure erhalten. Concentrirte warme Kalilauge nimmt langsam Kohlenoxydgas auf und bildet Formiat:

$$CO + KHO = CKHO^2$$

Kohlenoxyd wird ebenso bei 200° bis 250° von Natronkalk aufgenommen.

Dünne Kaliumblätter verwandeln sich in einer Atmosphäre von feuchter Kohlensäure nach und nach in ein Gemenge von Carbonat und Formiat:

$$3\,CO^2 \cdot OH^2 \cdot 4\,K = CO^3K^2 \cdot 2\,CHO^2K$$

Nach § 36 entsteht Ameisensäure auch aus Chloroform und nach § 39 aus Chloral; bei der Gärung des Magnesiumacetates tritt sie ebenfalls auf.

Darstellung. Oxalsäure ist unter verschiedenen Umständen geneigt, in Kohlensäure und Ameisensäure zu zerfallen:

$$\underset{\text{Oxalsäure}}{COOH.COOH} = CO^2 \cdot CH^2O^2$$

Dieses findet statt, wenn man Oxalsäure in Glycerin einträgt, das auf 110° gehalten wird; die Ameisensäure tritt mit dem Glycerin zu einem Ester zusammen:

$$\underset{\text{Oxalsäure}}{C^2H^2O^4} \cdot \underset{\text{Glycerin}}{C^3H^5(OH)^3} = CO^2 \cdot OH^2 \cdot \underset{\substack{\text{Glycerylmonoformiat}\\(\text{Ameisensäureglycerylester})}}{C^3H^5(OH)^2O . CHO}$$

Digitized by Google

Wird nun krystallisirte Oxalsäure eingetragen, so tritt ihres Wassergehaltes wegen die umgekehrte Reaction ein:

$$OH^2 \cdot C^3H^5(OH)^2CHO^2 = CH^2O^2 \cdot C^3H^5(OH)^3$$
Glycerylmonoformiat — Ameisensäure — Glycerin

Durch die Oxalsäure selbst wird letzteres wieder in Ester übergeführt, während Wasser und Ameisensäure abdestilliren. Man erhält so im günstigsten Falle eine Säure von ungefähr 60 bis 70 Procent. Aus dieser wird das gut krystallisirende Bleisalz dargestellt, getrocknet, bei 130° mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die Säure über etwas Bleiformiat rectificirt, um Schwefelwasserstoff zurückzuhalten.

Zusammensetzung	C	12	26,1
	2 H	2	4,3
	2 O	32	69,6
H.COOH		46	100,0

Eigenschaften. Die Säure erstarrt in der Kälte zu Krystallen, die bei 8,6° schmelzen. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das specifische Gewicht der Säure 1,23; sie siedet bei 105°, ihre stechend sauren Dämpfe lassen sich entzünden. Die Ameisensäure bewirkt auf der Haut heftige Entzündung; sie ist eine sehr starke Säure und im Stande, die übrigen Fettsäuren zu verdrängen. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie sogleich in Kohlenoxyd und Wasser zerlegt; durch die Oxyde der edeln Metalle in Kohlensäure und Wasser unter Reduction der Metalle:

$$CH^2O^2 \cdot Ag^2O = 2\,Ag \cdot OH^2 \cdot CO^2$$

Mit Wasser ist die Ameisensäure mischbar; das Hydrat $CH^2O^2 + OH^2$ (Formyltrihydrat) $CH(OH)^3$ bleibt bei −15° noch flüssig und siedet bei 107°.

Die Ameisensäure wirkt in hohem Grade fäulnisswidrig, i st jedoch noch nicht zu practischer Verwendung in Aufnahme gekommen.

AMEISENGEIST.

Die Ameisensäure findet nur in Form einer sehr verdünnten alcoholischen Lösung pharmaceutische Anwendung. *Spiritus Formicarum* der Pharmacopöen wird erhalten, indem man 2 Th. frischer zerriebener Ameisen mit 3 Weingeist und 3 Wasser zusammenstellt und nach 2 Tagen 4 Th. abzieht. Das saure Destillat riecht und schmeckt nach der Säure; 20 Th. desselben geben in der Kälte mit 1 Theile Bleiessig Krystallnadeln von Bleiformiat, welches Salz in Weingeist unlöslich ist. Das Ge-

Digitized by Google

wicht des Salzes beträgt etwa $1^1/_3$ pC des Ameisenspiritus. Das Bleiformiat löst sich in 36 Wasser von mittlerer Temperatur.

Der Geruch des Ameisenspiritus ist mitbedingt durch eine Spur ätherischen Oeles, dessen Tröpfchen sich bisweilen in der Kälte ausscheiden, wenn das Präparat mit Wasser verdünnt wird. Auch geringe Mengen von Ameisensäureester mögen bei der Darstellung des Destillates entstehen.

Geschichte. Otto Brunfels um 1530—1534 machte schon auf die sauren Dünste der Ameisenhaufen aufmerksam und Wray stellte 1670 daraus durch Destillation die Säure her. Spiritus Formicarum findet sich in der Mitte des XVII. Jahrhunderts in deutschen Arzneitaxen. Marggraf bewies 1749 die Eigenthümlichkeit der Säure.

§ 42. ESSIGSÄURE. — ACIDUM ACETICUM.

Vorkommen. Freie Essigsäure kommt in der Natur nicht vor, wohl aber Salze und Ester derselben im Pflanzenreiche.

Bildung. Essigsäure entsteht bei der Oxydation vieler organischer Körper auf nassem Wege, so wie auch wenn dieselben der trockenen Destillation unterworfen oder mit Natron- oder Kalihydrat geschmolzen werden. — Nach § 41 ist die Essigsäure als CH^3COOH zu betrachten und eine andere Zusammenfügung ihrer Elemente nicht denkbar; es gibt demnach nur eine einzige Säure von der Zusammensetzung $C^2H^4O^2$. — Wird Natrium in eine ätherische Lösung von Zinkmethyl eingetragen, so entsteht Methylnatrium, welches Kohlensäure aufzunehmen und in Acetat überzugehen vermag:

$$\underset{\text{Methylnatrium}}{CH^3Na} + CO^2 = \underset{\text{Natriumacetat}}{CH^3.COONa}$$

Darstellung der reinen Essigsäure. Das krystallisirte Natriumacetat $C^2H^3O^2Na + 3\,OH^2 = 136$ wird entwässert, indem man es anfangs in gelinder Wärme verwittern lässt, dann bei etwas höherer Temperatur trocknet und schliesslich schmilzt. Bei grössern Mengen ist dieses nicht so leicht befriedigend zu erreichen; ohne völlige Schmelzung bleibt leicht etwas Wasser zurück und bei zu weit getriebener Erhitzung entstehen verlustbringende Nebenproducte durch Zersetzung des Acetates. Das entwässerte und gepulverte Salz wird in einer Retorte durch arsenfreie, möglichst concentrirte Schwefelsäure zerlegt.

1 Mol. wasserfreien Acetates $C^2H^3NaO^2 = 82$ verlangt zur Zersetzung $SO^4H^2 = 98$:

Digitized by Google

$$C^2H^3O^2Na \cdot SO^4H^2 = \underset{\text{Natriumbisulfat}}{SO^4NaH} \cdot \underset{\text{Essigsäure,}}{C^2H^4O^2}$$

Statt 98 Schwefelsäure werden in Wirklichkeit nahezu 107 erforderlich sein, da die gewöhnliche Schwefelsäure auf 2 SO^4H^2 ungefähr 1 Mol. Wasser zu enthalten pflegt; ist der Wassergehalt der Schwefelsäure grösser, so erhält man nichtkrystallisirbare Essigsäure. Es ist daher die gewöhnliche Säure durch Einkochen zu concentriren oder durch Zusatz von rauchender Schwefelsäure auf das specifische Gewicht von etwa $1{,}842$ bei 12° zu bringen. Beim Uebergiessen des Natriumacetates mit Schwefelsäure, welches nur allmählich vorgenommen wird, tritt schon eine zur Einleitung der Destillation erforderliche Temperaturerhöhung ein, welche später durch mässige Feuerung geregelt wird, bis das Product sich der zu erwartenden Menge Säure nähert. 136 krystallisirten Natriumacetates liefern bei gehöriger Abkühlung 60 Säure.

Wenn nicht reines Acetat verwendet wurde, so kann das Destillat Chlorwasserstoff und schwefelige Säure enthalten. Man beseitigt ersteren durch Schütteln mit etwas gepulvertem, entwässertem Natriumacetat, die schwefelige Säure vermittelst Braunstein und rectificirt die Essigsäure, indem man die ersten möglicherweise etwas wasserhaltigen Antheile beseitigt.

Zur fabrikmässigen Darstellung des Eisessigs geht man auch wohl von dem zweifach essigsauren Kalium $C^2H^3KO^2 + C^2H^4O^2$ aus. Man stellt durch Destillation von krystallisirtem Natriumacetat mit Schwefelsäure von $1{,}843$ bis $1{,}711$ spec. Gew. eine Essigsäure dar, welche 65 pC oder mehr $C^2H^4O^2$ enthält. Wird dieselbe unter Umrühren zu entwässertem, geschmolzenem und nach dem Erkalten gehörig zerkleinertem Kaliumacetat gegeben, so bildet sich jenes Diacetat. Die Mischung geschieht in einem eisernen oder kupfernen Destillirkessel, worauf ein silberner Helm aufgesetzt und mit einer silbernen Kühlschlange verbunden wird. Das in wasserfreiem Zustande schon bei 148° schmelzende Salz verflüssigt sich bei der Erwärmung sehr bald, gibt dann Wasser und wasserhaltige Essigsäure aus und nach einiger Zeit geht krystallisirbare Essigsäure über. Sofern die Temperatur nicht 300° übersteigt, bleibt Kaliumacetat $C^2H^3KO^2$ zurück, welches immer wieder zu demselben Zwecke dienen kann.

Bei der Ausführung im grossen Masstabe bietet die Einhaltung der richtigen Temperatur bei dieser Arbeit grosse, noch nicht befriedigend überwundene Schwierigkeiten dar.

Digitized by Google

Zusammensetzung.	2 C	24	$40_{,0}$
	4 H	4	$6_{,17}$
	2 O	32	$53_{,13}$
$CH^3.COOH$		60	$100_{,0}$

Eigenschaften. Die Essigsäure erstarrt etwas unterhalb 16° zu Krystalltafeln (daher die Bezeichnung *Eisessig*) des rhombischen Systems, welche bei $16_{,7}$° schmelzen und oft selbst unter 0° erst nach einiger Zeit wieder krystallisiren. Das specifische Gewicht der flüssigen Säure beträgt $1_{,055}$ bei 17°; sie siedet bei 118° und gibt Dämpfe aus, welche sich leicht entzünden und mit matter blauer Flamme kurze Zeit fortbrennen. Die Säure ist in allen Verhältnissen mischbar mit Wasser, Aether, flüssigen Alcoholen, löst besonders in der Wärme in reichlicher Menge viele ätherische Oele, Copaivabalsam, die festen Fettsäuren, die Campherarten und viele Harze, weit spärlicher aber, mit Ausnahme des Ricinusöles, die Fette. Die Essigsäure mischt sich mit ihrem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure ohne Färbung, wenn Erhitzung vermieden wird; sie schmeckt und riecht durchdringend sauer. Ein über der Flamme getrockneter Streifen Lakmuspapier wird von der Säure nicht geröthet, wohl aber sowie man darauf haucht. Trockenes Calciumcarbonat wird erst bei Zusatz von Wasser durch Eisessig zersetzt. Auf der Haut wirkt derselbe blasenziehend, innerlich sehr giftig.

Aus der Atmosphäre zieht die Essigsäure Wasser an; sie mischt sich mit Wasser unter Zusammenziehung, welche am bedeutendsten ist, wenn $77_{,2}$ Säure und $22_{,8}$ Wasser zusammengebracht werden. Diese verdünnte Säure besitzt bei 15° ein spec. Gew. von $1_{,0748}$, welches bei weiterem Zusatz von Wasser abnimmt, so dass einer wässerigen Säure von 43 pC Säuregehalt dasselbe specifische Gewicht zukommt, wie der wasserfreien Säure bei 15°, nämlich $1_{,055}$. Die Säure von der grössten Dichtigkeit entspricht nahezu der Formel $C^2H^4O^2, OH^2$, aber weder dieses noch ein anderes Hydrat der Essigsäure lässt sich isoliren; mischt man nach den Gewichtsverhältnissen jener Formel Essigsäure und Wasser, so tritt eine geringe Temperaturerniedrigung ein.

Prüfung. 10 Th. der Säure sollen nach Pharmacopoea Germanica 1 Th. Citronöl klar aufzunehmen vermögen und Kaliumpermanganatlösung darf durch die Essigsäure nicht entfärbt werden. Altes Citronöl, besonders solches, das der Luft lange ausgesetzt war, wird von Eisessig so gut wie gar nicht aufgenommen, so dass die Probe von der Beschaffenheit des Öles, nicht nur von dem etwaigen Wassergehalte der Säure abhän-

Digitized by Google

gig ist. Mit Sicherheit kann Schwefelkohlenstoff zur Nachweisung geringster Mengen Wasser in krystallisirbarer Essigsäure benutzt werden. Bei 0° bleiben 3 Theile Schwefelkohlenstoff in 7 Theile Essigsäure gelöst und bei 45° mischt sich 1 Theil krystallisirbarer Säure mit 5 Theilen Schwefelkohlenstoff klar. Bei 20° bilden gleiche Theile der beiden Flüssigkeiten eine klare Mischung, aber bei geringer Temperaturerniedrigung nimmt sie eine bläuliche Opalescenz an und trübt sich bald milchig.

Aus diesem Verhalten der krystallisirten Essigsäure zu Schwefelkohlenstoff ergibt sich die einfachste Prüfung derselben auf Wasser. In einem durch die geschlossene Hand erwärmten Röhrchen müssen sich gleiche Theile Schwefelkohlenstoff und Säure klar vereinigen; die geringste Menge Wasser verursacht Trübung.

Wenn Kaliumpermanganatlösung von Essigsäure entfärbt wird, so kann daraus wohl auf schwefelige Säure und empyreumatische Stoffe geschlossen werden, aber die nicht verdünnte reine Essigsäure selbst wirkt auch entfärbend. Schwefelige Säure wird sicherer gefunden, wenn man die Essigsäure mit etwas Salpetersäure erwärmt und nachher auf Schwefelsäure prüft. Bei der Untersuchung der Essigsäure auf Chlorwasserstoffsäure ist zu beachten, dass auf Zusatz concentrirter Silberlösug zu Essigsäure krystallinisches Silbernitrat niederfällt. Die Essigsäure muss daher vor dem Zusatze der Silberlösung stark verdünnt werden; es darf auch keine Reduction der letztern eintreten. Aus einem Glasschälchen verdampft die Essigsäure bei der Temperatur des Wasserbades rasch.

§ 43. VERDÜNNTE ESSIGSÄURE.

Durch Verdünnung stärkerer Essigsäure (siehe unten) wird die officinelle Säure von $1{,}040$ specifischen Gewicht und 30 pC Säuregehalt dargestellt. Genauer entspricht bei 15° jenem specifischen Gewicht ein Gehalt von 29 pC Säure. Wenn die Säure rein ist, so gibt das specifische Gewicht genügenden Aufschluss über die Concentration. Aus § 42 ist ersichtlich, dass eine Essigsäure von 78 bis 80 pC ein specifisches Gewicht von $1{,}0748$ bei 15° besitzt, welches sowohl bei Verdünnung als bei höherer Concentration stetig abnimmt.

In letzterer Richtung geht die Abnahme nicht weiter als bis $1{,}0553$, welches das specifische Gewicht der entwässerten Säure $C^2H^4O^2$ ist, zugleich aber auch einer Säure von 43 pC

Digitized by Google

zukommt. Specifisches Gewicht unter $1{,}0553$ kann daher nur bei Verdünnungsstufen mit Säuregehalt von weniger als 43 pC vorkommen.

Durch Natriumcarbonat wird die Essigsäure neutralisirt:

$$2\,C^2H^4O^2 \cdot CO^3Na^2 = CO^2 \cdot OH^2 \cdot 2\,C^2H^3O^2Na$$

$$2 \cdot 60 + 106 = 44 + 18 + 2 \cdot 82 = 226$$

Wenn 1000 Theile Essigsäure von obigem Gehalte durch 265 Th. geglühten Natriumcarbonats neutralisirt werden, enthält diese Säure 30 pC: $106 : 120 = 265 : x$

$$x = 300$$

Hiernach ist die Stärke dieser Säure festzustellen und noch nothwendiger ist diese Prüfungsmethode bei tiefern Verdünnungsstufen, wie zum Beispiel bei *Acetum purum*. Dieser sogenannte reine Essig wird erhalten durch Mischung von 1 Th. der obigen Säure mit 4 Wasser, muss daher 6 pC Säure enthalten und besitzt ein sp. G. von $1{,}0083$, so dass ein noch geringerer Gehalt sich durch Verringerung des specifischen Gewichts nur erst in der dritten oder vierten Decimale ausdrücken würde.

106 Natriumcarbonat sättigen $2 \cdot 60 = 120$ Essigsäure,
1 „ sättigt also $1{,}132$ Essigsäure.

Indem die Pharmacopöe vorschreibt, dass 20 Th. ihres Acetum dilutum durch 1 Th. Natriumcarbonat gesättigt werden sollen, verlangt sie einen Essig von $5 \times 1{,}132 = 5{,}66$ pC Säure und nicht von 6 pC, wie sie selbst anführt.

ESSIG. — ACETUM.

Essigsäure entsteht durch Oxydation des Weingeistes, wenn er in verdünntem Zustande bei Temperaturen zwischen 12 und 36° bei Gegenwart organischer Substanzen der Luft ausgesetzt wird oder wenn derselbe wasserfrei oder doch sehr concentrirt mit fein zertheiltem Platin in Berührung kommt. In alcoholhaltigen Flüssigkeiten, wie z. B. im Wein, wird die Säuerung durch einen Gärungspilz, Mycoderma aceti, eingeleitet und befördert; reiner Weingeist geht nicht ohne weiteres in Essig über. Flüssigkeiten, welche nur so wenig Essigsäure enthalten, dass sie genossen werden können, heissen Essig.

Digitized by Google

Das Moleculargewicht des Alcohols C^2H^6O ist 46; er bedarf $2O = 32$, um zunächst in Aldehyd C^2H^4O, dann in Essigsäure $C^2H^4O^2$ überzugehen. Die Luft enthält 23 Gewichtsprocente Sauerstoff; ein Liter Luft wiegt $1{,}2932$ g bei 0° und 760 mm Barometerstand. 32 kg Sauerstoff sind demnach enthalten in 107 586 Liter Luft. Diese Menge Luft muss also zur Wirkung kommen, wenn 46 kg Alcohol in Essigsäure umgewandelt werden sollen. Da die Einwirkung der Luft nicht energisch von Statten geht, so ist es nöthig, sie dadurch zu unterstützen, dass die möglichst innige Berührung der Luft mit dem Alcohol erreicht werde. Schon durch die Verdünnung des zur Essigsäurefabrication dienenden Weingeistes bis zu einem Gehalte von nicht über 8 Gewichtsprocenten an Alcohol wird dieser Bedingung entsprochen, mehr noch dadurch, dass man diesen verdünnten Weingeist oder Branntwein über Buchenholzspäne herunterrieseln und in entgegengesetzter Richtung einen Luftstrom aufsteigen lässt. Die Späne werden in eigene Gradirfässer oder Essigständer gebracht, darin zuerst mit erwärmtem stärkerem Essig durchtränkt und nach einiger Zeit das „Essiggut", die zu säuernde weingeistige Flüssigkeit, auf einen fein durchlöcherten obern Siebboden gegeben, welcher sie in dünne Strahlen aufgelöst durchsickern lässt. Die in Folge der Sauerstoffaufnahme entwickelte Wärme, welche aber nicht zu hoch steigen darf, veranlasst ein angemessenes Aufsteigen der von unten her durch seitliche Oeffnungen eindringenden Luft. Der Essig sammelt sich unterhalb des untern Siebbodens, worauf die Spähne ruhen, und fliesst durch einen Heber ab, der so eingerichtet ist, dass zwar immer die tiefsten, säurereichsten Schichten zuerst abgezogen werden, aber dort immer eine dem Betriebe förderliche warme Essigschicht zurückbleibt.

Die vollständige Säuerung eines gegen 3 Gewichtsprocente Alcohol enthaltenden Essiggutes wird erst erreicht, wenn dasselbe ein zweites Gradirfass durchlaufen hat. Ein Essiggut mit nahezu 5 pC Alcohol, wie es zur Erzielung eines Essigs von 6 pC Säuregehalt erforderlich ist, verlangt einen noch längern Aufenthalt im Essigständer.

Die grosse Menge Luft, welche denselben durchströmen muss, veranlasst eine nicht unbeträchtliche Abdunstung von Alcohol, so dass man in manchen Fabriken die Luft in umgekehrter Richtung, von oben nach unten, durchtreibt, wodurch die Verdampfung des Alcohols sehr vermindert wird. Immerhin sind die besten Einrichtungen nicht im Stande, mehr als 80 bis 84 pC des verarbeiteten Alcohols in Form von Essigsäure zu liefern.

Digitized by Google

Eigenschaften. Wenn zur Essigbereitung reiner Weingeist verwendet wird und die Essigständer rein gehalten sind, so entspricht das Product dem Acetum purum der Pharmacopöen, sofern es dessen Säuregehalt besitzt. Nimmt man aber andere weingeisthaltige Flüssigkeiten, so werden die weitern Eigenschaften des Essigs dadurch bedingt sein. Zum Speisegebrauche dient nicht reiner Essig, sondern solcher, der sich durch angenehmen Beigeschmack und Geruch, so wie auch wohl durch gelbliche oder röthliche Färbung empfiehlt. Auch für manche pharmaceutische Zwecke ist ein solcher Essig zulässig. Jedenfalls muss er aber völlige Klarheit und den reinen Essiggeruch darbieten. Letzterer kann einigermassen durch Spuren von Estern beeinflusst sein, die sich in geringer Menge bei der Essigfabrication bilden mögen, so wie auch durch Aethylalcohol und andere Alcohole, welche in dem Essiggut vorhanden gewesen sein können. Eine geringe Menge Aethylalcohol entzieht sich der Säuerung und von den übrigen möglicherweise vorhandenen Alcoholen wird bei der Essigfabrication kaum höchstens etwas Butylalcohol zu Buttersäure oxydirt werden, während der Amylalcohol nicht angegriffen wird.

Prüfung. Der Säuregehalt wird durch Titriren festgestellt. Die Sättigung ist jedoch nicht so leicht zu erkennen, weil die Röthung des Lakmusfarbstoffes schwächer ist, als bei Mineralsäuren. Der Uebergang der rothen Färbung in die blaue lässt sich bei Essig namentlich dann nicht scharf beobachten, wenn letzterer an sich schon gefärbt ist. Man erlangt genauere Resultate, wenn man den Essig mit einer gemessenen Menge Barytwasser übersättigt und durch Titriren des Überschusses das von der Essigsäure beanspruchte Barytwasser bestimmt. Das letztere reagirt z. B. auf Curcumapapier so scharf, dass diese Methode weniger im Zweifel lässt.

Bei der Übersättigung des Essigs mit Kalkwasser oder Bleizucker darf kein Niederschlag entstehen oder höchstens eine Trübung, welche bei Weinessig hauptsächlich durch Weinsäure bedingt ist.

Ein reichlicherer Niederschlag würde ausser Weinsäure besonders Oxalsäure andeuten; letztere müsste eine Trübung in Gypslösung hervorrufen.

Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure, welche im Essig enthalten wären, sind in folgender Weise zu erkennen. Man verdünnt etwas Eisenacetatauflösung (§ 307) so weit, dass sie nur noch gelblich erscheint und löst darin ein wenig Ammonium-

Digitized by Google

sulfocyanat (Rhodanammonium) oder Rhodankalium auf, wodurch keine Röthung entsteht. Setzt man diese Mischung reinem Essig zu, so tritt keine Veränderung ein. Die geringsten Mengen der genannten freien Säuren, z. B. $0{,}_5$ pC. Schwefelsäure SO^4H^2, rufen aber die tiefste Röthung hervor. Man schüttelt die Flüssigkeit mit ein wenig Aether durch, um das Rhodaneisen als aufschwimmende rothe Schicht noch anschaulicher zu machen.

Die Gegenwart freier Mineralsäure im Essig ist durch folgenden Versuch in entgegengesetzter Richtung zu bestätigen. Giesst man ganz frisch bereitete Lösungen von oxydfreiem Eisenvitriol und Gallussäure in ausgekochtem erkaltetem Wasser zusammen, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche durch die geringste Menge Natriumacetat violett gefärbt wird. Eine Spur freier Mineralsäure genügt, um die Flüssigkeit sofort wieder zu entfärben; aber Essigsäure zerstört die Färbung nicht. Man darf hierbei nicht ausser Acht lassen, dass die farblose Mischung von Gallussäure und Eisenvitriol allein sich beim Stehen an der Luft auch bald färbt. Dieses letztere Reagens vermag in angedeuteter Weise auch Phosphorsäure anzuzeigen, welche durch die Rhodaneisenreaction nicht gefunden werden kann. $^1/_2$ pC und noch weniger freie Schwefelsäure lässt sich auch erkennen, indem man ein Stück Filtrirpapier in ein Schälchen bringt, worin man im Wasserbade einige Cubikcentimeter Essig verdampft. Die Schwefelsäure bleibt zurück und verkohlt das Papier; hatte man dasselbe mit einigen Tropfen Zuckersyrup befeuchtet, so wird auch der Zucker geschwärzt; Sulfate bewirken diese Schwärzung nicht, mit Ausnahme des Alauns, welchem dieses Vermögen einigermassen zukommt. Bei der Prüfung auf Schwefelsäure und Salzsäure vermittelst Chlorbaryum und Silbernitrat ist zu beachten, dass der Essig, wie sich von selbst versteht, geringe Mengen von Sulfaten und Chlorüren zu enthalten pflegt, welche aus dem Wasser stammen, das zur Essigbereitung gedient hatte.

Der Rückstand, welchen der nicht aus reinem Weingeist bereitete Essig beim Abdampfen im Wasserbade hinterlässt, muss bei vergleichenden Versuchen genauer geprüft werden; nicht flüchtige scharfe Stoffe verrathen sich darin leicht. Freie Schwefelsäure würde ohne weiteres die Schwärzung des Abdampfungsrückstandes herbeiführen. Schliesslich muss der letztere eingeäschert werden, was am besten durch möglichst gelindes Glühen erreicht wird. Nach der zuerst eintretenden Verkohlung befeuchtet man die erkaltete Masse mit Wasser und trocknet sie im Wasserbade ein, wodurch sie so aufgelockert wird, dass

Digitized by Google

die Einäscherung rasch fortschreitet, wenn man aufs neue gelinde glüht und diese Behandlung mehrmals wiederholt. Die Asche reagirt alkalisch und kann nur dann neutral sein, wenn der Essig so viel oder mehr freie Mineralsäuren enthalten hatte, als zur Verdrängung der organischen Säuren (Weinsäure, Essigsäure) genügt. Nicht alkalisch reagirende Asche des Essigs deutet daher auf freie Mineralsäuren; zur Bestätigung dampft man denselben mit einer gemessenen Menge titrirter Natronlauge zur Trockne ein, verkohlt und äschert den Rückstand ein. Die Alkalinität der Asche zeigt sich vermindert, wenn freie Mineralsäuren vorhanden waren.

Die Prüfung der Asche des Essigs ist um so mehr geboten, als es möglich ist, einen Speiseessig auf ganz anderem Wege darzustellen. Wenn man nämlich krystallisirtes Natriumacetat mit der genau erforderlichen Menge Schwefelsäure von 1,711 spec. Gew. zersetzt, so erhält man Natriumsulfat und Essigsäure, welche in der Kälte nicht viel desselben aufnimmt. Durch nicht überschüssiges reines Calciumacetat kann der grösste Theil der Schwefelsäure ausgefällt werden und die Flüssigkeit, gehörig verdünnt, zur Noth als Essig dienen. Eine solche durchaus verwerfliche Waare lässt sich an ihrem Natriumgehalte erkennen und wird übrigens wohl kaum hinlänglich rein schmecken können.

§ 44. HOLZESSIG. — ACETUM PYROLIGNOSUN.

Bildung. Wenn Holz der trockenen Destillation unterworfen wird, so entstehen brennbare Gase (Leuchtgas) und ein flüssiges Destillat, welches sich in eine dickflüssige schwarze Schicht (Theer) und einen braunschwarzen wässerigen Antheil trennt. Dieser letztere ist der Holzessig. Das Leuchtgas aus Holz besteht aus Kohlenwasserstoffen der Reihe der Ethane, ölbildendem Gase C^2H^4 und den mit ihm homologen Kohlenwasserstoffen, aus Benzol, Kohlenoxyd CO, Kohlensäure, Spuren von Naphthalin $C^{10}H^8$ und noch andern Substanzen, die in geringerer Menge darin vorkommen. Im Theer sind neben den eben genannten oder mit denselben homologen Körpern besonders auch Phenole (siehe Kreosot) vorhanden.

Im Holzessig kommen ausser Spuren der genannten Verbindungen auch vor: Aceton $CH^3.CO.CH^3$, Methylalcohol $CH^3.OH$, Pyrocatechin $C^6H^4(OH)^2$, Coerulignon $C^{16}H^{16}O^6$, Furfurol $C^5H^4O^2$ und Brenzschleimsäure $C^5H^4O^3$, hauptsächlich aber die untern Gliedern der Fettsäurereihe, von der Essigsäure bis etwa zur Capronsäure $C^6H^{12}O^2$, doch so, dass die erstere bei weitem vorwiegt; immerhin liefert das Holz nur etwa

Digitized by Google

6 bis 7 pC Essigsäure $C^2H^4O^2$, d. h. ungefähr ein Drittel seines Gewichtes an rohem Holzessig.

Darstellung. Die trockne Destillation des Holzes wird vermittelst cylindrischer eiserner Retorten ausgeführt; die flüchtigen Producte verdichtet man in einem Kühlapparate und lässt sie in Behälter fliessen, aus denen die Holzessigsäure von dem Theer abgezogen wird.

Eigenschaften. Der rohe Holzessig verdankt seinen besonderen Geruch, den man als empyreumatisch, brenzlich, bezeichnet, den angedeuteten zugleich mit ihm auftretenden Zersetzungsproducten der Cellulose. Er ist von brauner Farbe und soll zweckmässiger Weise so viel Essigsäure enthalten wie der reine Essig. Tropft man verdünnte Eisenchloridlösung zu Holzessig oder sättigt man ihn mit Ammoniak, so wird er dunkelbraun oder grün gefärbt. Die grüne Färbung ist hauptsächlich dem Pyrocatechin zuzuschreiben. Holzessig, welcher etwas erhebliche Mengen von Coerulignon enthält, wie z. B. derjenige aus Buchenholz, gibt mit gesättigter Auflösung von Kaliumbichromat einen braunen Niederschlag, der sich in Phenol löst. Durch Alcohol oder Aether werden aus dieser Auflösung blaue Nadeln von Coerulignon abgeschieden.

Die *Prüfung* des rohen Holzessigs ist zu vervollständigen durch Bestimmung des Rückstandes, welcher bei der Verdampfung des Essigs im Wasserbade bleibt; derselbe pflegt 6 bis 10 pC zu betragen.

Rectificirter Holzessig.

Von dem rohen Holzessig werden auf freiem Feuer aus der Retorte 80 pC abgezogen. Das Product darf nur wenig gefärbt sein; es dunkelt an der Luft etwas nach, besitzt noch den Geruch und Geschmack des rohen Holzessigs und gibt mit Eisenchlorid dieselben Reactionen.

Aus dem Holzessig gewinnt man fabrikmässig die reine Säure, indem man denselben mit Kalk sättigt und das scharf getrocknete Calciumacetat in derartigen gusseisernen mit Steinplatten ausgekleideten Kesseln, wie sie auch bei der Darstellung der Salpetersäure dienen, vermittelst Salzsäure zersetzt. Die in einer kupfernen Schlange verdichtete Essigsäure, mit etwas Kalk wieder aus einer Kupferblase destillirt, geht frei von Salzsäure über und wird mit etwas Kaliumchromat und starker Schwefelsäure versetzt. Nachdem hierdurch im Laufe einer Woche die letzten Spuren von Theerstoffen zerstört worden,

Digitized by Google

rectificirt man die Essigsäure aus einer kupfernen Blase, die mit Helm und Kühlschlange aus Silber versehen ist.

Geschichte. Essig und einige seiner chemischen und arzneilichen Eigenschaften waren schon im Alterthum wohl bekannt, die Araber des VIII. bis XII. Jahrhunderts reinigten ihn durch Destillation. BASILIUS VALENTINUS, im XV. Jahrhundert, beobachtete bereits, dass hierbei die stärkere Säure nicht anfangs übergehe und STAHL rieth 1697 und 1702, schwachen Essig gefrieren zu lassen, um stärkere Säure zu erhalten, oder Acetate mit Vitriolöl zu zersetzen. 1723 nahm STAHL wahr, dass die aus Grünspan erhaltene Säure sich entzünden lasse und Graf LAURAGAIS beobachtete 1759 ihre Krystallisirbarkeit. LOWITZ gab 1790 das Verfahren zur Darstellung dieses „Eisessigs" an.

Der Holzessig war im XVII. Jahrhunderts wohl bekannt; dass er in der That nicht eine eigenthümliche Säure, „acide pyroligneux", enthalte, wurde von FOURCROY und VAUQUELIN 1800 gezeigt. LAVOISIER erkannte 1786, dass der Weingeist durch Aufnahme von Sauerstoff zu Essig werde, BERZELIUS ermittelte 1814 die Zusammensetzung der Essigsäure und DOEBEREINER wies 1822 nach, dass bei der Oxydation des Alcohols zu Essigsäure, die er zuerst vermittelst Platinschwarz ausführte, keine Kohlensäure entstehe. Auf diese Thatsachen konnte dann 1823 durch SCHÜTZENBACH die p. 130 beschriebene Schnellessigfabrikation gegründet werden.

§ 45. HOLZTHEER. PIX LIQUIDA.

Der Theer wird in grossem Masstabe nach § 44 gewonnen, in kleinerer Menge auch vermittelst eines gusseisernen Kessels, welcher mit Holzstäben dicht gefüllt und durch einen Deckel gut geschlossen wird. Der Kessel wird in der Art auf ein gemauertes Gestell umgestürzt, dass er mit Ausnahme des Deckels von brennendem Holze umgeben werden kann. Der Deckel ist mit einem Loche versehen, durch welches die Gase entweichen und der Theer in eine Rinne tropft, die ihn nach einem beliebigen Gefässe führt. Derselbe ist eine schwarze zähe, in Wasser untersinkende und damit nicht mischbare Flüssigkeit von sehr eigenthümlichem starkem Geruche und Geschmacke; er wird in grösserer Menge wohl nur noch aus dem Holze der Abietineen oder der Buche dargestellt, ganz besonders in Norwegen. Mit der Zeit wird der Theer consistenter und krümelig; er zeigt alsdann in sehr dünner Schicht unter dem Microscop, zumal im polarisirten Lichte betrachtet, sehr zahlreiche farblose Krystalle, vermuthlich Pyro-

Digitized by Google

catechin. Durch anhängende Essigsäure besitzt der Theer auch saure Reaction.

THEERWASSER. AQUA PICIS.

Nach Vorschrift der Pharmacopöen wird Theer mit zehn Theilen heissem Wasser unter häufigem Schütteln zusammengestellt und nach zwei Tagen klar abgegossen. Das Präparat ist schwach gelblich, von starkem Geruche und Geschmacke und saurer Reaction; verdünnt man es mit Wasser und tröpfelt eine sehr verdünnte Eisenchloridlösung dazu, so erhält man eine bald vorübergehende grüne Färbung, die auf Zusatz von Natron roth wird und ohne Zweifel von Pyrocatechin herrührt. Da sich letzteres in Lösung bald zersetzt, so empfiehlt sich die Aufbewahrung des Theerwassers nicht. Um dasselbe aber ohne Zeitverlust darzustellen, zerreibt man den Theer mit Bolus, Kieselguhr oder Bimstein zu trockenem Pulver, schüttelt dieses anhaltend mit Wasser und filtrirt. Bei der grossen Vermehrung der Berührungspunkte mit dem Theer erhält man so in kürzester Frist ein den obigen Anforderungen entsprechendes Theerwasser.

Schiffspech, Schusterpech. Pix navalis, Pix nigra, Pix solida.

Der nach § 44 gewonnene Theer gibt bei der Destillation noch ansehnliche Mengen flüssiger saurer Producte und als Rückstand eine schwarze, nach dem Erkalten feste, grossmuschelig brechende amorphe Masse, Pix navalis der Pharmacopöen. Dieses Pech erweicht beim Kneten in der Hand, besitzt einen eigenthümlichen Geruch und ist in Weingeist, nicht in Wasser löslich. Beim Erwärmen mit Weingeist und Alkalien entwickelt es einen sehr übeln Geruch.

Aus diesem Pech lässt sich in geringer Menge das krystallinische, bei 98,5° schmelzende, bei 390° siedende *Reten* $C^{18}H^{18}$ von 1,12 sp. G. erhalten; es löst sich in 3 Th. siedendem Alcohol von 95 pC, auch in Schwefelkohlenstoff, Aether, Benzol, Petroleumäther. Vollkommen rein ist das Reten weiss und ohne Geruch und Geschmack.

Wacholderholztheer, Kadeöl. Oleum Juniperi empyreumaticum, Oleum cadinum.

In der mittelalterlichen Pharmacie war es üblich, sehr viele organische Stoffe der trockenen Destillation zu unterwerfen, so

Digitized by Google

auch das Holz der Wacholderarten, sowohl des *Juniperus communis L* als auch dasjenige des *J. Oxycédrus L* (wohl mit Einschluss von *J. macrocarpa* Sibth.). Im Süden, wo der letztere einheimisch ist, führt derselbe den Namen *Cade* und der aus seinem Holze gewonnene Theer heisst in Frankreich Huile de Cade. Ob dieser sich von dem entsprechenden Producte anderer Nadelhölzer (Pix liquida) und auch von dem des Juniperis communis wesentlich unterscheidet, steht nicht fest; im Handel kommt Wacholdertheer von *Juniperus Oxycédrus* vermuthlich gar nicht mehr vor.

In Russland liefert die Birke einen unter dem Namen schwarzer Dägen, *Oleum Rusci*, bekannten Theer von dem besonderen Geruche, welchen das Juchtenleder eben diesem Theer verdankt.

§ 46. BALDRIANSÄURE. ACIDUM VALERIANICUM.

Vorkommen. Manche ätherische Oele enthalten Baldriansäure-Ester, welche bei der Destillation zerfallen und Baldriansäure liefern. Dergleichen Ester sind vorhanden im Öle der Blüthen von *Anthemis nobilis L*; ob auch in der Baldrianwurzel, in den Früchten von *Gingko biloba L*, in den Hopfen, in *Viburnum Opulus L*, in der Angelicawurzel, der Asa foetida, welche sämmtlich bei der Destillation mit Wasser Baldriansäure geben, ist nicht erwiesen. Die Wurzel der nordafrikanischen Distel *Atractylis gummifera L* enthält eine Baldriansäure-Verbindung, insofern die darin in Form eines Kaliumsalzes vorhandene Atractylsäure beim Kochen ihrer Lösung mit Kali Valerianat, Sulfat und Atractylin liefert.

Das in der Wurzel von *Peucedanum Oreoselinum L* vorkommende Athamantin lässt sich durch Salzsäure und durch Alkalien in Oreoselon und Baldriansäure spalten.

Das Fett der Delphine und anderer Seethiere enthält Baldriansäure-Glycerinester. Buttersäure und Baldriansäure treten auch in freiem Zustand in thierischen Secreten auf, z. B. im Schweisse; auch in den Pflanzen finden sich beide Säuren sehr gewöhnlich neben einander vor; doch liefert z. B. die Baldrianwurzel bei der Destillation mit Wasser neben Baldriansäure nur Spuren von Ameisensäure und Essigsäure, aber nicht Buttersäure.

Bildung. Baldriansäure, gewöhnlich begleitet von Buttersäure, entsteht bei der Fäulniss vieler organischer Stoffe, z. B. des Käses, sowie bei der Oxydation von Proteïnstoffen, Paraf-

Digitized by Google

finen, Fettsäuren, Fetten, vermittelst Chromsäure oder Salpetersäure, oder beim Schmelzen derselben mit Kali.

Darstellung. I. Aus *Baldrianwurzel.* 2 Theile derselben werden mit 10 Th. Wasser der Destillation unterworfen, bis 3 Th. übergegangen sind, hierauf noch zweimal je 3 Th. Wasser in die Blase gegeben und jedesmal wieder 3 Th. Destillat gewonnen. Sämmtliche 9 Th. Flüssigkeit werden, vermittelst der Florentiner Flasche vom ätherischen Oele getrennt, mit Soda neutralisirt und zur Trockne gebracht. 5 Theile des trockenen Salzes werden alsdann mit 4 Th. concentrirter Schwefelsäure zersetzt, indem man letztere mit 4 Th. Wasser verdünnt und nach dem Erkalten zu dem in 4 Th. Wasser gelösten Salze giesst und das Gemisch bis fast zur Trockne destillirt. Das Destillat ist eine wässerige Lösung von Baldriansäure, auf welcher eine ölige Schicht ihres Hydrates schwimmt.

Diese wird abgehoben und der Destillation unterworfen; sobald die Tropfen vollkommen klar übergehen, ist das Destillat reines Säurehydrat $C^5H^{10}O^2 + OH^2$, welchem durch Schütteln mit Chlorcalcium und nochmalige Rectification das Wasser entzogen wird. Die Ausbeute an wasserfreier Säure, der im Wasser gelöste Antheil mitgerechnet, beträgt kaum 1 Th. auf 100 Th. der trockenen Wurzel.

II. Aus *Amylalcohol.* Die Baldriansäure entsteht zwar aus dem Amylalcohöl $C^5H^{12}O$, ähnlich wie die Essigsäure aus dem Aethylalcohol, doch bedarf es dazu einer energischeren Form der Sauerstoffübertragung, wozu sich am besten ein Gemisch von Schwefelsäure und Kaliumbichromat eignet. Man mischt allmählich 1 Th. Amylalcohol mit 4 Th. concentrirter Schwefelsäure und giesst die Flüssigkeit nach dem Erkalten nach und nach zu 3 Th. krystallisirtem Kaliumbichromat und 4 Th. Wasser, welche in einer Retorte enthalten sind. Die Einwirkung tritt von selbst ein und wird nur zuletzt durch Erwärmung unterstützt, bis man 4 Th. Destillat übergezogen hat. Alsdann lässt man fernere 4 Th. Schwefelsäure und 6 Th. Wasser in die Retorte fliessen und destillirt noch 6 Th. ab. Aus den Destillaten scheidet sich meistens während der Arbeit eine ölige Schicht, haupthächlich aus Amylaldehyd $C^5H^{10}O$ und Baldrianamylester $C^5H^9(C^5H^{11})O^2$ bestehend, ab, welche zurückgegossen werden muss, um zu Baldriansäure oxydirt zu werden, was durch Zusatz von ferneren 2 Th. Kaliumbichromat beschleunigt wird.

Das gesammte Destillat sättigt man schliesslich mit Natriumcarbonat und behandelt es weiterhin wie in I. angegeben.

Digitized by Google

$C_5H_{12}O = 88$ Amylalcohol müssten liefern $C_5H_{10}O_2 = 102$ Baldriansäure, aber die Ausbeute erreicht bei weitem nicht die theoretische Menge, da unter anderem nebenbei auch Essigsäure entsteht.

Von Nebenproducten abgesehen, verläuft die Zersetzung folgendermassen:

$$\underset{264}{3\,C_5H_{12}O} \cdot \underset{590}{2\,Cr_2O_7K_2} \cdot \underset{784}{8\,SO_4H_2} = 11\,OH_2 \cdot \underset{\text{Chromalaun}}{2\,(Cr_2K_2\,4\,SO_4)} \cdot \underset{\text{Baldriansäure.}}{3\,C_5H_{10}O_2}$$

Aus der dunkel violetten Lösung schiesst der Chromalaun mit 24 OH_2 in fast schwarzen Octaëdern oder in amorpher grüner Masse an, welche erst nach einiger Zeit Krystalle liefert. Dieselben lösen sich in 6 Theile Wasser von gewöhnlicher Temperatur.

Wenn man zu der Chromsäuremischung weniger Wasser nimmt und eine erhebliche Temperaturerhöhung vermeidet, so krystallisirt nach einigem Stehen der grösste Theil des Chromalauns heraus und über der Lösung schwimmt hauptsächlich Baldrianamylester, welcher mit Natron oder Kali zersetzt werden kann, was aber der heftigen Einwirkung wegen Vorsicht erfordert. Man erhält dann bei der Destillation wieder Amylalcohol und als Rückstand Baldriansäure-Salz, aus welchem die Baldriansäure durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wird.

Mit Kalium und Natrium bildet die Baldriansäure krystallisirbare saure Salze, welche auf ungefähr 200° erhitzt reine Säure ausgeben, so dass dieselbe in gleicher Art erhalten werden kann, wie die Essigsäure (p. 126) aus Kaliumdiacetat. Dieses Verhalten lässt sich zu weiterer Reinigung der nach obigen Methoden dargestellten Säure benutzen.

Zusammensetzung.

	wasserfrei			Hydrat		
5 C	60	58,8				
10 H	10	9,8		$C_5H_{10}O_2$	102	85
2 O	32	31,4		OH_2	18	15
$CH_3CH_3CHCH_2COOH$	102	100,0		$C_5H_{10}O_2 + OH_2$	120	100

Eigenschaften. Die wasserfreie Säure zeigt 0,934 sp. Gew. bei 15° und ist noch nicht in feste Form gebracht worden. Sie besitzt einen eigenthümlichen Geruch und stark sauren Geschmak; auf der Zunge bewirkt sie Entzündungen. Der Siedepunkt liegt bei 175°.

Die Säure ist mischbar mit alcoholischen und ätherischen Flüssigkeiten, ätherischen Ölen und (wasserfrei) auch unbegrenzt löslich in Schwefelkohlenstoff; sie löst sich zwischen 0° und

Digitized by Google

15° in 25 Th. Wasser zu einer sauren Flüssigkeit von schwach süsslichem Nachgeschmacke, der an löslichen Baldriansäuresalzen deutlicher hervortritt. Zum Kochen erhitzt lässt sich die Baldriansäure leicht entzünden und verbrennt mit hell leuchtender, nicht russender Flamme ohne Rückstand.

In der homologen Reihe der Fettsäuren steht somit die Baldriansäure an der Grenze der löslichen und vorzugsweise flüssigen Säuren; die nächstfolgenden Säuren, schon die normale Capronsäure $C^6H^{12}O^2$, lösen sich nicht in Wasser und sind leicht krystallisirbar.

Die Baldriansäure bildet das Hydrat $C^5H^{10}O^2 + OH^2$, oder $CH^3.CH^3.CH.CH^2.C(OH)^3$, früher auch wohl Trihydrat genannt. Sein specifisches Gewicht beträgt $0{,}945$; es siedet bei niedrigerer Temperatur als die wasserfreie Säure und bedarf 25 Th. Wasser zur Lösung bei 12°. Mit viel Wasser kochende Baldriansäure geht fast ganz als Hydrat mit den Wasserdämpfen über; das Destillat trennt sich in zwei Schichten. Das Hydrat nimmt in der Wärme noch beträchtliche Mengen Wasser auf, aber bei 0° trübt sich die klare Flüssigkeit.

Für die Baldriansäure ist die (bei Quecksilberoxyd erwähnte) Bildung eines Quecksilbersalzes von rother Farbe bezeichnend.

Prüfung. Ein höheres specifisches Gewicht als $0{,}950$ und Löslichkeit in weniger als 25 Theile Wasser würde auf einen Gehalt an Wasser oder auch an Buttersäure und Essigsäure deuten. Die Löslichkeit in Wasser wird beurtheilt, indem man die Säure mit 25 Theilen Wasser heftig schüttelt und nach einiger Ruhe das Kölbchen auf einer schwarzen Unterlage beobachtet; nicht gelöste Säure zeigt sich dann an der Oberfläche in Form öliger Streifen. Amylalcohol (spec. Gew. $0{,}818$), Amylaldehyd ($0{,}805$), Baldrianamylester (spec. Gew. $0{,}865$) würden des specifische Gewicht der Säure und die Löslichkeit in Wasser verringern; die Gegenwart dieser letztern Verbindungen ist auch daran zu erkennen, dass sie sich bei der Sättigung des Präparates mit Ammoniak als leichtere Schicht abscheiden oder doch Trübung veranlassen. Die genau neutralisirte Lösung des baldriansauren Ammoniaks gibt mit verdünnter Eisenchloridlösung einen amorphen rothen Niederschlag von Eisenvalerianat; die überstehende Flüssigkeit ist fast gar nicht, bei Gegenwart von Essigsäure aber tief roth gefärbt.

Buttersäure kann in Wasser übergeführt werden, wenn die zu prüfende Säure wiederholt mit kleinen Mengen Wasser geschüttelt wird. Sättigt man ein Gemenge von Baldriansäure und Buttersäure mit Natron, fügt noch gleich viel des Gemenges

Digitized by Google

bei und destillirt, so geht vorzugsweise Buttersäure über. Die Buttersäure wäre zu erkennen an ihrer Löslichkeit in weniger als 10 Th. Wasser, sowie an dem Metallgehalte ihrer Salze. Das Silbersalz z. B. würde beim Glühen $55{,}_{38}$ pC Metall hinterlassen, das Baryumsalz $63{,}_{3}$ pC Carbonat liefern, während baldriansaures Silber nur $51{,}_{7}$ pC Metall, Baryumvalerianat $58{,}_{11}$ pC Carbonat gibt.

Weingeist ist durch Destillation aufzusuchen; eine weingeisthaltige Baldriansäure würde durch Erwärmen mit Salpetersäure ($1{,}_{18}$ spec. Gew.) lebhaft angegriffen werden, was bei reiner Baldriansäure nicht der Fall ist.

Mit gleichviel concentrirter Schwefelsäure mischt sich die Baldriansäure in gewöhnlicher Temperatur ohne Färbung; erst ungefähr bei 80° beginnt die Auflösung sich langsam und schwach zu bräunen. Durch Wasser wird ein Theil der Baldriansäure wieder abgeschieden. — Mineralsäuren und nichtflüchtige Beimengungen werden nach p. 132 erkannt.

Ferneren Aufschluss über die richtige Beschaffenheit der Baldriansäure gewährt die Bestimmung ihres Säuregehaltes durch Titriren; Buttersäure $C^4H^8O^2 = 88$ würde z. B. schon erheblich mehr Normal-Natronlösung beanspruchen, wenn sie in einiger Menge beigemischt wäre. Diese Prüfung ist jedoch nicht scharf, weil Lakmustinctur durch Baldriansäure, wie durch so viele organische Säuren nicht energisch genug geröthet wird.

Ph. Germanica gibt durch die Forderung eines specifischen Gewichtes von $0{,}_{940}$ bis $0{,}_{950}$ zu erkennen, dass sie das Hydrat, nicht die entwässerte Säure im Auge hat. Damit stimmt auch ziemlich die Angabe, dass sich die Säure nicht in weniger als 25 Theilen Wasser auflösen dürfe.

In Schwefelkohlenstoff löst sich das Hydrat nicht klar.

Theoretische Gesichtspunkte. Der oben erwähnte Amylalcohol, der Hauptbestandtheil des Fuselöles, welches bei der Zuckergährung entsteht, ist der erste primäre Isamylalcohol $CH_3.CH_3.CH.CH_2CH_2OH$.

Demselben entspricht die hier in Betracht kommende Baldriansäure, welche daher als *Isobaldriansäure* zu bezeichnen ist. Theoretisch sind ausserdem noch drei procentisch gleich zusammengesetzte Säuren $C_5H_{10}O_2$ möglich, nämlich 1) die normale Baldriansäure $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.COOH$, 2) die Methyl-Aethyl-Essigsäure $CH_3.CH_2.CH\,CH_3.COOH$ und 3) die

CH_3

Trimethylessigsäure $CH_3 . \dot{C} . CH_3$. Die Säure 2) ist noch

$\dot{C}OOH$

Digitized by Google

nicht bekannt, die beiden andern weichen in ihren Eigenschaften erheblich von der Isobaldriansäure ab, sind aber so schwierig darzustellen, dass sie in practischer Hinsicht nicht in Betracht kommen.

Zwischen der Säure aus der Valeriana und der durch Oxydation des gewöhnlichen Amylalcohols erhaltenen lässt sich kein Unterschied nachweisen.

Geschichte. CHEVREUL entdeckte 1817 im Fette der Delphine, vorzüglich des *Delphinus globiceps* Cuvier und im Robbenthran eine Säure, die er als acide delphinique oder phocénique bezeichnete. H. W. PENTZ, Pharmaceut in Pyrmont, hob 1829 den Säuregehalt des Baldrianwassers zuerst hervor, und glaubte ihn durch Essigsäure bedingt. J. N. GROTE, Pharmaceut in Verden, zeigte 1831, dass die Baldriansäure und ihre Salze sich besimmt von Essigsäure und den entsprechenden Acetaten unterscheiden. WINCKLER erkannte 1842 die durch Spaltung des von ihm entdeckten Athamantins entstehende Säure als Baldriansäure, deren Eigenschaften inzwischen besonders durch TROMMSDORFF festgestellt worden waren. DUMAS und STAS zeigten 1843, dass Baldriansäure entsteht, wenn man Amylalcohol mit fixen Alkalien auf 200° erhitzt. CAHOURS erhielt um dieselbe Zeit Baldriansäure, indem er Kartoffelfuselöl auf Platinschwarz tröpfeln liess, und DÖBEREINER fand sie 1843 in Essig auf, welcher aus fuselölhaltigem Essiggut dargestellt war. DUMAS bewies die Identität der CHEVREUL'schen Phocensäure und Delphinsäure mit der Säure des Baldrians und der aus Amylalcohol entstehenden. BALARD empfahl 1845 die practische Darstellung der Säure aus letzterem vermittelst Kaliumsichromat und Schwefelsäure, doch fand dieses Verfahren erst beit 1853 Eingang.

DESSAIGNES zuerst beobachtete 1851 Thatsachen, welche für die Existenz verschiedener Baldriansäuren sprechen.

§ 47. BERNSTEINSÄURE. — ACIDUM SUCCINICUM.

Vorkommen. Bernsteinsäure ist im Pflanzenreiche, auch in den Producten oder Resten der Flora früherer geologischer Zeiträume, z. B. im Bernsteine und in Braunkohlen, weit verbreitet. Flüssigkeiten thierischen Ursprunges enthalten ebenfalls häufig Bernsteinsäure. Dem Mangel einer recht bezeichnenden Reaction ist es wohl zuzuschreiben, dass sie nicht noch weit häufiger getroffen worden ist.

Bildung. Bernsteinsäure entsteht bei Gärungsprocessen, so dass sich z. B. im Weine 1 bis 2 Tausendstel davon finden

Digitized by Google

und die Aepfelsäure der Vogelbeeren (von *Sorbus Aucuparia* L), sobald sie an Kalk gebunden ist, leicht in Bernsteinsäure und Essigsäure übergeführt werden kann. Das gewaschene neutrale äpfelsaure Calcium mit Wasser zum Brei angerührt, geht langsam in Bernsteinsäuresalz über, wird aber durch Zusatz von stark gefaultem Käse oder von Hefe rasch in Gärung versetzt. Ein Theil des Calciums bleibt in Form des unlöslichen schweren krystallinischen Bernsteinsäuresalzes in dem Absatze, während ein Theil als Acetat in Lösung geht:

$$6(C^4H^4O^5Ca) = OH^2 \cdot 3CO^2 \cdot CO^3Ca \cdot (C^2H^3O^2)^2Ca \cdot 4(C^4H^4O^4Ca)$$

äpfelsaures Calcium — essigsaures Calcium — bernsteinsaures Calcium.

Bei Überschreitung der günstigsten Temperatur, 30 bis 40 °, entwickelt sich Wasserstoff, welcher zwar auch die Aepfelsäure reducirt:

$$C^4H^4O^5Ca \cdot 2H = OH^2 \cdot C^4H^4O^4Ca,$$

aber gleichzeitig werden dann auch auf Kosten der Bernsteinsäure Propionsäure, Buttersäure, Milchsäure gebildet. Noch manche andere Säuren, z. B. Aconitsäure, Asparaginsäure, Fumarsäure, sind im Stande, in ähnlicher Weise Bernsteinsäure zu liefern. — Das bernsteinsaure Calcium wird schliesslich mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, um die Bernsteinsäure zu gewinnen; zu 1 Theile derselben sind mindestens 3 Th. äpfelsaures Calcium erforderlich.

Asparagin, eine in vielen Pflanzen auftretende Amidoverbindung der Aepfelsäure, gibt bei der Gährung bernsteinsaures Ammoniak.

Bernsteinsäure wird ferner gebildet beim Schmelzen von Gummi, Milchzucker und manchen anderen Substanzen mit Kali und bei der Oxydation der verschiedensten Körper aus der Classe der Fette, überhaupt der von den Ethanen abstammenden Verbindungen vermittelst Salpetersäure, Uebermangansäure und anderer Oxydationsmittel.

Darstellung. Von den sehr zahlreichen Reactionen, aus welchen Bernsteinsäure hervorgehen kann, wird keine practisch verwerthet und zu pharmaceutischen Zwecken auch nicht einmal der Vogelbeersaft verarbeitet. Davon abgesehen, dass selbst dieser nicht sehr ergiebig ist, schreiben die Pharmacopöen ausschliesslich die von brenzlichen Nebenproducten durchtränkte Säure vor, welche bei der trockenen Destillation des Bernsteins sublimirt. Durch Auskochen des Bernsteins mit Alkalien erhält man diese nicht und überdies einen werthlosen Rückstand, während die nach dem Schmelzen des Bernsteins zurückbleibende Masse, das Bernsteincolophonium, zur Anfertigung von Firniss

Digitized by Google

dient. In der That wird dieses Colophonium in Fabriken dargestellt und die Bernsteinsäure bildet ein untergeordnetes Nebenproduct.

Man benutzt zu diesen Präparaten Abfälle der Bernsteinindustrie, welche in einer gläsernen oder eisernen Retorte erhitzt werden, bis sie ruhig schmelzen und keine Säure mehr sublimirt. Diese legt sich grösstentheils in Krystallwarzen und Krusten im Retortenhalse an, während ein kleiner Theil mit dem brenzlichen Öle (vergl. Bernsteinöl § 115) übergeht und durch Eindampfen des wässerigen Theeres gewonnen werden kann. Man erhält in dieser Weise 3 bis 5 pC vom Gewichte des Bernsteins. Wenn das Bernsteinpulver mit etwas Schwefelsäure durchfeuchtet, dann scharf getrocknet und der Destillation unterworfen wird, so gewinnt man 3 bis 6 pC Säure, sie besitzt aber nicht die vorgeschriebenen Eigenschaften und der Rückstand ist unbrauchbar. Bis über 8 pC liefert der Bernstein, wenn er mit verdünnter Salpetersäure behandelt wird, wobei aber vollends die brenzlichen Stoffe zerstört werden. Auch die Aetzlauge zieht bis 8 pC Bernsteinsäure aus. Nur die aus dem unveränderten Bernstein sublimirte Säure entspricht jenen Anforderungen.

Zusammensetzung der reinen Säure.			
	4 C	48	40,7
	6 H	6	5,1
	4 O	64	54,12
$COOH.CH^2.CH^2.COOH$		118	100,0

Eigenschaften. Unmittelbar aus dem Bernstein sublimirte Krystalle, dem monoklinischen System angehörig, sind gelblich oder bräunlich, von 1,55 spec. Gew. und verdanken Geruch und Färbung geringen Mengen des bei ihrer Gewinnung auftretenden Theeres und Öles. Die Krystalle sind gewöhnlich zu dichten mürben Krusten verwachsen. Sie verlieren durch Kochen mit Salpetersäure und Umkrystallisiren Farbe und Geruch und werden dann von warmer concentrirter Schwefelsäure ohne Bräunung gelöst; erst bei längerer Erhitzung tritt diese ein. Die officinelle Bernsteinsäure veranlasst eine den ihr anhaftenden fremden Stoffen entsprechende dunkle Färbung der Schwefelsäure. Reine Bernsteinsäure löst sich bei 17° in 18 Th. Wasser, bei 100° in 0,8, auch in 10 Th. kalten und 1,5 Th. kochenden Weingeistes von 85 Gewichtsprocenten, in 13 Th. absolutem Alcohol und 80 Th. reinem Aether, ist aber unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Benzin und Terpenthinöl. Sie schmeckt nicht sehr anhaltend sauer und hinterlässt, selbst

Digitized by Google

wenn sie ganz von empyreumatischen Stoffen frei ist, einen nicht eben angenehmen Nachgeschmack.

Bei 100° beginnt die Bernsteinsäure zu sublimiren, obgleich sie erst bei 180° schmilzt und bei 235°, unter Entwickelung scharfer weisser Dämpfe, zum Sieden gelangt.

Dabei zerfällt sie zum Theil unter Wasserabspaltung in *Dibernsteinsäure* und ein zweites *Anhydrid:*

$$2\,C^4H^6O^4 = OH^2 \cdot \underset{\text{Dibernsteinsäure}}{C^8H^{10}O^7}$$

und

$$C^4H^6O^4 = OH^2 \cdot \underset{\text{Bernsteinsäureanhydrid}}{C^4H^4O^3}$$

Erst bei sehr oft wiederholter Sublimation gelingt es, alle Säure in Anhydrid überzuführen, rascher vermittelst Phosphorsäureanhydrid oder Phosphorchlorid PCl^5.

Neutralisirt man Bernsteinsäure in 30 Th. Wasser gelöst mit Ammoniak, so entsteht auf Zusatz von Chlorcalcium keine Fällung; durch Alcohol wird ein gallertartiger Niederschlag von Calciumsuccinat hervorgerufen, der sich in Salmiaklösung auflöst, aber auf erneuten Zusatz von Alcohol wieder entsteht, wenn nicht die Flüssigkeit zu verdünnt war; in diesem Falle scheidet sich erst nach einiger Zeit krystallinisches Calciumsalz ab.

Weingeistiges und wässeriges bernsteinsaures Ammonium oder Natrium erzeugt in Eisenchlorid einen rothen Niederschlag von basischem Ferrisuccinat:

$$Fe^2Cl^6 \cdot 3\,(C^4H^4O^4Na^2) \cdot OH^2$$
$$= 6\,NaCl \cdot C^4H^6O^4 \cdot (C^4H^4O^4)^2\,Fe^2O$$

Ein Drittel der Bernsteinsäure wird hierbei in Freiheit gesetzt, das Eisen aber, sofern man es nicht an Bernsteinsäuresalz fehlen lässt, vollständig abgeschieden.

Durch Salpetersäure wird die Bernsteinsäure nur wenig angegriffen; selbst kleine Mengen, die man mit ersterer Säure ($1_{,4}$ spec. Gew.) auf 180° in geschlossener Röhre erhitzt, werden erst nach mehreren Tagen vollständig in Kohlensäure und Wasser zerlegt.

Bei der Elektrolyse der Bernsteinsäure erhält man Wasserstoff, Aethylen C^2H^4 und Kohlensäure; sie ist aufzufassen als Aethylendicarbonsäure: $\begin{matrix}CH^2COOH\\ \vdots\\ CH^2COOH\end{matrix}$. Künstlich lässt sich eine mit ihr isomere Säure von sehr abweichenden Eigenschaften erhalten, die *Isobernsteinsäure* oder *Aethylidendicarbonsäure:*

Digitized by Google

$CH^3 . CH \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$ welche bei 150° in CO^2 und C^2H^5COOH, Propionsäure zerfällt.

Die Isobernsteinsäuresalze erzeugen in Eisenchlorid keine Fällung.

Prüfung. Die Bernsteinsäure darf bei der Auflösung in heissem Wasser oder in Ammoniak nur einen höchst geringen flockigen Rückstand hinterlassen, welcher von den in der officinellen Säure vorhandenen empyreumatischen Substanzen herrührt. Weinsäure würde bei nur theilweiser Sättigung der Bernsteinsäure mit Ammoniak als krystallinisches Mono-Ammoniumtartrat niederfallen. Wässerige Bernsteinsäure gibt bei Anwesenheit von Weinsäure auf Zusatz von Kaliumacetat einen Niederschlag von Weinstein. Oxalsäure ist durch Chlorcalcium und Gypslösung, Citronsäure durch Kalkwasser, Salpetersäure durch die Zerstörung des Indigos nachzuweisen; Ammoniaksalze geben beim Kochen mit Kalkhydrat Ammoniak aus und würden bei der Auflösung in kochendem Alcohol zurückbleiben. Zucker würde bei der Sublimation der Bernsteinsäure einen kohligen Rückstand hinterlassen.

Geschichte. AGRICOLA nahm 1550 das Auftreten eines krystallisirten Sublimates, eines „Salzes" nach damaliger Ausdruckweise, bei der Destillation des Bernsteins wahr. LIBAVIUS beschrieb es 1595 als Flos succini und LÉMERY machte 1675 auf dessen saure Eigenschaften aufmerksam, welche er mit denen des „sel essentiel des plantes" (Weinstein?) verglich.

Die Eigenthümlichkeit der Bernsteinsäure ging aus den Untersuchungen NEUMANN's (1730), POTT's (1753) und STOKAR's (1760) hervor.

PIRIA's Beobachtung (1848), dass aus Asparagin bernsteinsaures Ammoniak entsteht, veranlasste 1849 DESSAIGNES zu dem Versuche, äpfelsauren Kalk aus Vogelbeersaft ebenfalls der Gärung zu unterwerfen. LIEBIG lehrte gleich darauf die practische Gewinnung der Bernsteinsäure auf diesem Wege.

§ 48. ÄPFELSÄURE. — ACIDUM MALICUM.

Vorkommen. Äpfelsäure ist im Pflanzenreiche, und zwar oft in erheblicher Menge, besonders auch im Obst und andern geniessbaren Vegetabilien, häufiger nachgewiesen worden als irgend eine andere Säure. Sie besitzt nicht eben sehr auffallende Eigenthümlichkeiten, so dass sie in vielen Fällen anfangs verkannt worden ist. Im nordamerikanischen Rosenkäfer, *Macrodactylus* (Melolontha) *subspinosus* Latr., kommen 7 pC freier

Digitized by Google

Apfelsäure vor. Im Tabak, in Beeren von *Rhus glabrum* und andern Rhusarten ist reichlich saures Calciummalat enthalten. Die Beeren von *Berberis vulgaris* geben 6 pC Äpfelsäure ohne alle Citronsäure, Weinsäure oder Gerbsäure.

Bildung. Die Apfelsäure steht in nächster Beziehung zu den beiden andern fast eben so weit verbreiteten Pflanzensäuren, der Bernsteinsäure und Weinsäure; alle drei können künstlich in einander übergeführt werden. Weinsäure in wässeriger Lösung z. B. liefert mit Jod und Phosphor behandelt Äpfelsäure und Bernsteinsäure; die in § 47 genannte Isobernsteinsäure lässt sich leicht bromiren und durch Silberoxyd in *Isoäpfelsäure* überführen:

$$3\,C^4H^5BrO^4 \cdot Ag^2O \cdot 2\,OH^2 = HBr \cdot 2\,AgBr \cdot 3\,C^4H^6O^5$$

Monobromisobernsteinsäure — Isoäpfelsäure

Darstellung. Am billigsten aus dem Vogelbeersafte, indem man ihn nicht ganz vollständig mit Kalk sättigt und einkocht. Der Niederschlag von neutralem Calciummalat, begleitet von etwas bernsteinsaurem und weinsaurem Calcium, welcher bei diesem Verfahren wenig gefärbt ausfällt, wird mit kaltem Wasser gewaschen und in heissem Wasser gelöst, dem man etwas Salpetersäure zusetzt, wodurch Bernsteinsäure und Weinsäure in Lösung gehalten werden. Beim Erkalten schiesst saures Äpfelsäuresalz $Ca\,2\,(C^4H^5O^5) + 8\,OH^2$, in schönen Krystallen an, welche in der Kälte in 50 Theilen, bei Siedhitze aber in weit weniger Wasser löslich sind. Die letztere Auflösung gibt mit Bleizucker einen flockigen bald krystallisirenden Niederschlag von Bleimalat $C^4H^4PbO^5 + 3\,OH^2$, welchen man durch verdünnte Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Äpfelsäure krystallisirt erst nach starker Concentration des Filtrates langsam heraus.

Zusammensetzung.

4 C	48	35,8
6 H	6	4,5
5 O	80	59,7
$COOH.CHOH.CH^2.COOH$	134	100,0

Eigenschaften. Die Krystalle der Äpfelsäure pflegen wenig ausgebildet zu sein; sie zerfliessen an der Luft zu einem sehr sauer schmeckenden Syrup; auch von Weingeist und Holzgeist wird die Säure sehr reichlich aufgenommen. Die Lösungen drehen die Polorisationsebene nach links; die verdünnten Auflösungen bieten nicht eine entsprechende Abnahme der Drehkraft dar und manche Salze der Äpfelsäure drehen nach

Digitized by Google

rechts. Künstlich dargestellte Säure ist in dieser Hinsicht und auch sonst physicalisch verschieden.

Durch Kalkwasser, welches mit siedendem Wasser bereitet war, entsteht in der Auflösung von Äpfelsäure oder ihren Salzen kein Niederschlag, durch Chlorcalcium nur in den letztern bei starker Concentration und Erwärmung. Das so erhaltene Calciummalat in sehr wenig Salzsäure gelöst, scheidet sich auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak wieder ab, nicht aber, wenn viel Salzsäure genommen worden war. Doch wird das Calciumsalz gefällt, wenn man die heisse Lösung mit doppelt so viel Alcohol verdünnt.

Getrocknete Äpfelsäure schmilzt im Wasserbade, verliert jedoch erst bei 150° Wasser; das zurückbleibende (bei stärkerer Erhitzung mit Kohle gemengte) Anhydrid ist die im Pflanzenreiche nicht selten vorkommende, erst in 300 Th. Wasser, aber reichlich in Weingeist und Aether lösliche *Fumarsäure* $C^4H^4O^4$

$$\underset{\text{Aepfelsäure}}{COOH.CHOH.CH^2.COOH} = OH^2 \cdot \underset{\text{Fumarsäure}}{CH.CH(COOH)^2}$$

Doch geht die Fumarsäure hierbei sehr leicht in *Maleïnsäure* über, welcher bei gleicher procentischer Zusammensetzung sehr abweichende Eigenschaften zukommen. Länger erhitzt verwandelt sich dieselbe zum Theil wieder in Fumarsäure, zum Theil in ein neues Anhydrid $C^4H^2O^3$. Beide erstere Aepfelsäure-Anhydride gehen mit Wasser und Natriumamalgam zusammengebracht sehr rasch in Bernsteinsäure über:

$$C^4H^4O^4 + 2H = C^4H^6O^4$$

Äpfelsäure selbst wird bei 130° durch Jodwasserstoff gleichfalls in Bernsteinsäure verwandelt:

$$C^4H^6O^5 \cdot 2HJ = OH^2 \cdot 2J \cdot C^4H^6O^4$$

Durch erwärmte concentrirte Schwefelsäure wird die Äpfelsäure geschwärzt; mit verdünnter Schwefelsäure eingedampft und weiter erhitzt, wenn der Siedepunkt 135° erreicht ist, zersetzt sich die Äpfelsäure in Kohlenoxyd, Kohlensäure und Aldehyd. Die oben erwähnte Isoäpfelsäure hingegen zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure und Milchsäure (Gärungsmilchsäure):

$$\underset{\text{Isoäpfelsäure}}{COOH.COH.CH^3.COOH} = CO^2 \cdot \underset{\text{Milchsäure}}{C^3H^6O^3}$$

Für die Pharmacie kommt nicht die reine Äpfelsäure in Betracht, sondern nur unreine Eisensalze derselben, welche blos als braune amorphe, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Massen erhalten werden können. Man stellt die betreffenden Präparate dar, indem der Saft saurer Äpfel mit gepulvertem

Digitized by Google

Eisen oder besser mit frisch gefälltem Eisencarbonat oder Eisenoxydhydrat im Wasserbade zur steifen Extractconsistenz eingedampft wird. Dieses *Extractum ferri pomatum* verdankt einem Gehalte an Gerbsäuresalz seine grünschwarze Farbe und enthält ausser dem Malat auch Milchsäuresalz nebst dem Zucker der Äpfel. Das bei Anwendung metallischen Eisens anfangs gebildete Oxydulsalz (Ferrosalz) geht im Laufe der weitern Verarbeitung grösstentheils in Oxydsalz über. Aus der Auflösung des Extractes wird das Eisenoxydhydrat durch Alkalien eben so wenig gefällt, wie bei Gegenwart von Weinsäure oder Citronsäure; der Bestimmung des Eisengehaltes muss Behandlung des Extractes mit Salzsäure und Kaliumchlorat bis zur Entfärbung vorausgehen.

Die Verwendung des Vogelbeersaftes zu Extractum ferri pomatum ist verwerflich, weil derselbe ganz andere Substanzen als die Äpfel, darunter namentlich einen sehr scharfen Stoff enthält.

Geschichte. Der Saft saurer Äpfel wurde schon im XVI. Jahrhundert zu Eisenpräparaten verwendet, z. B. von LIBAVIUS, und äpfelsaures Natrium stellte man 1767 dar, aber erst SCHEELE erkannte 1785 in den Stachelbeeren neben Citronsäure eine besondere Säure, ausgezeichnet durch ihr reichlicher lösliches Calciumsalz. Beide Säuren wies er alsbald in vielen Pflanzen nach und nannte die letztere Äpfelsäure. Trotzdem ist ihre Eigenthümlichkeit noch 1807 bestritten worden. BRACONNOT zeigte 1818, dass die Säure der Vogelbeeren Äpfelsäure ist; ihre Abscheidung daraus wurde 1833 von LIEBIG gelehrt.

§ 49. WEINSÄURE. — ACIDUM TARTARICUM.

Vorkommen. Die Weinsäure ist eine der gewöhnlichsten Säuren des Pflanzenreiches und findet sich in einiger Menge z. B. in den Tamarinden und in den Weinbeeren.

Bildung. Bei der Oxydation der Kohlenhydrate, besonders des Milchzuckers und des Gummis mit starker Salpetersäure scheidet sich viel Schleimsäure ab und aus der Mutterlauge lässt sich gewöhnliche Weinsäure, meist begleitet von Traubensäure, gewinnen. Werden 4 Th. Bernsteinsäure mit 4 Th. Wasser und 11 Th. Brom auf 180° erhitzt, so krystallisirt Bibrombernsteinsäure $COOH.CHBr.CHBr.COOH$, welche beim Kochen mit Silberoxyd Weinsäure (oder doch Traubensäure) gibt, die mit der in der Natur vorkommenden isomer ist, aber durch Mangel des Rotationsvermögens davon abweicht:

Digitized by Google

$$\underset{\text{Brombernsteinsäure}}{2(C^4H^4Br^2O^4)} \cdot Ag^2O \cdot 3OH^2 = 2AgBr \cdot 2HBr \cdot 2\underset{\text{Weinsäure}}{(C^4H^6O^6)}$$

Durch Kochen des Oxalsäure-Aldehyds (Glyoxal) mit Cyanwasserstoff und Salzsäure bildet sich gleichfalls nicht drehende Weinsäure:

$$\underset{\text{Glyoxal}}{C^2H^2O^2} \cdot 2\underset{\text{Blausäure}}{CNH} \cdot 2HCl \cdot 4OH^2 = 2\underset{\text{Salmiak}}{NH^4Cl} \cdot \underset{\text{Weinsäure}}{C^4H^6O^6}$$

Darstellung. Im Traubensafte ist saures Kaliumtartrat gelöst, welches in weingeisthaltiger Flüssigkeit weniger löslich ist und beim Lagern des Weines als Weinstein, je nach der Art des Weines mehr oder weniger roth gefärbt oder weiss, in schweren harten Krusten auskrystallisirt. Aus diesem, nöthigenfalls umkrystallisirten Weinsteine wird die Säure in folgender Weise gewonnen:

I. Die geklärte siedende Auflösung desselben in verdünnter Salzsäure sättigt man durch gepulverten kohlensauren Kalk, meist geschlämmte Kreide, nöthigenfalls unter schliesslichem Zusatze von etwas Aetzkalk. Man erhält einen Niederschlag von Calciumtartrat, welchem sich der geringe Überschuss von Calciumcarbonat beimengt, und eine Auflösung von neutralem Kaliumtartrat:

$$\underset{\substack{\text{Weinstein, saures}\\ \text{Kaliumtartrat}}}{2(C^4H^5O^6K)} \cdot CO^3Ca = OH^2 \cdot CO^2 \cdot \underset{\text{Calciumtartrat}}{C^4H^4O^6Ca} \cdot \underset{\substack{\text{Neutrales}\\ \text{Kaliumtartrat}}}{C^4H^4O^6K^2}$$

Enthielt der rohe Weinstein, wie es häufig vorkommt, auch Calciumtartrat, so wird die Säure desselben hierbei gleichfalls gewonnen.

II. In die klar abgegossene heisse Auflösung, mit welcher man die vom Niederschlage abfliessenden Waschwasser vereinigt, wird gemahlener Gyps eingerührt, wodurch sämmtliche Weinsäure an Calcium gebunden niedergeschlagen und Kaliumsulfat gebildet wird, welches man, durch Abdampfen der Filtrate krystallisirt, als werthvolles Nebenproduct gewinnt:

$$C^4H^4O^6K^2 \cdot \underset{\text{Gyps}}{SO^4Ca, 2OH^2} = 2OH^2 \cdot SO^4K^2 \cdot C^4H^4O^6Ca$$

III. Das selbst in kochendem Wasser unlösliche Calciumtartrat aus I. und II. wird gut ausgewaschen, in bleiernen Kesseln mit Wasser angerührt und durch Schwefelsäure zerlegt:

$$C^4H^4O^6Ca \cdot SO^4H^2 = SO^4Ca \cdot C^4H^6O^6$$

Der niederfallende Gyps dient wieder wie in II. angegeben und die Weinsäurelösung wird zunächst gereinigt. Der Weinstein nämlich enthält immer Eisen und bei den Processen I. und II. können die Gefässe leicht etwas Kupfer in die Wein-

Digitized by Google

säure abgeben. Letzteres wird durch Schwefelwasserstoff, das Eisen meist durch Blutlaugensalz ausgefällt, die Lösung durch schwefelige Säure von Schwefelwasserstoff befreit, concentrirt und durch Thierkohle in bleierne Krystallisationskästen filtrirt; von dem schön rothen Farbstoffe des rohen Weinsteins bleibt die letzte Spur leicht in der Kohle zurück.

Grosse klare und farblose Weinsäurekrystalle werden am besten erhalten, wenn die Auflösung Schwefelsäure enthält; überschreitet man aber die sehr geringe hierzu dienliche Menge, so veranlasst sie leicht eine Braunfärbung der Lösung. Dieser Uebelstand lässt sich besser vermeiden, wenn die Eindampfung in Vacuumpfannen aus dickem Bleiblech vorgenommen wird. Diese liefern sehr reine körnige Weinsäure, welche sich leicht in grössere Krystalle überführen lässt und die Mutterlauge kann noch zweimal zur Krystallisation gebracht werden. Wenn sie sich endlich färbt, so wird sie mit kohlensaurem Calcium gesättigt und das so erhaltene Calciumtartrat nach III. behandelt.

In ähnlicher Art wie der Weinstein lässt sich auch die Weinhefe benutzen, welche sich nach der Hauptgärung des Weines, oft bis 5 pC desselben betragend als „flüssiges Geläger" absetzt und reich an Tartraten des Calciums und Kaliums zu sein pflegt. Selbst die Verarbeitung von Weintrestern auf Weinsäure ist noch gewinnbringend.

Die alljährlich dargestellte Menge Weinsäure erreicht vermuthlich nahezu 3 Mill. kg.

Zusammensetzung.			
	4 C	48	32
	6 H	6	4
	6 O	96	64
COOH.CHOH.CHOH.COOH		150	100

Eigenschaften. Die grossen luftbeständigen Krystalle der Weinsäure, von 1,76 spec. Gew., gehören dem monoklinischen System an. Sie schmecken stark sauer und werden bei 17° gelöst von 0,6 Wasser, 2 Weingeist von 85 Gewichtsprocenten, 36 absolutem Alcohol, 23 officinellem und 250 absolutem Aether, auch von Methylalcohol wird Weinsäure aufgenommen. Wird wässerige Weinsäurelösung, mit überschüssigem Kalkwasser vermischt, so fällt flockiges weinsaures Calcium nieder, welches bald Krystallform annimmt.

Weinsäurelösung gibt mit neutralen Kaliumsalzen, am besten mit dem Acetat, einen krystallinischen Niederschlag von Bitartrat, der auch bei grosser Verdünnung noch entsteht, wenn man ätherhaltigen Alcohol zusetzt.

Digitized by Google

Vorsichtig erhitzt schmilzt die Weinsäure ohne sichtbare Veränderung bei 135° bis 140° zu einer nach dem Erkalten nicht krystallisirenden durchsichtigen, sehr zerfliesslichen Masse von *Metaweinsäure.* Diese schmilzt schon bei 120°, gibt bei 140° bis 150° ohne Aufschäumen 6 pC Wasser ab und ist nun in die unkrystallisirbare *Diweinsäure* (Ditartrylsäure) verwandelt:

$$\underset{\text{Metaweinsäure}}{2\,C^4H^6O^6} = OH^2 \cdot \underset{\text{Diweinsäure.}}{C^8H^{10}O^{11}}$$

Gegen 180° tritt nochmals Wasserabspaltung ein, der bei sorgfältiger Arbeit kaum gefärbte Rückstand ist nicht geschmolzen, zeigt Neigung sich aufzublähen und bildet nach dem Erkalten eine pulverige, in Wasser nicht lösliche, kaum noch sauer schmeckende Masse von *Tartrelsäure* (Weinsäure-Anhydrid):

$$\underset{\text{Diweinsäure}}{C^8H^{10}O^{11}} = OH^2 \cdot \underset{\text{Tartrelsäure.}}{C^8H^8O^{10}}$$

In Berührung mit Wasser gehen die drei durch Erhitzung aus der Weinsäure entstandenen Säuren, langsam in der Kälte, rasch in der Wärme, wieder in Weinsäure zurück.

Wird diese selbst oder die Tartrelsäure höherer Temperatur als 180° ausgesetzt, so tritt starke Braunfärbung und Entwickelung von Kohlensäure und Methan CH^4 (Sumpfgas) ein. In der Retorte bleibt lockere Kohle und in der Vorlage sammelt sich saurer Theer, welcher Ameisensäure, Essigsäure, Methylalcohol, Aldehyd, Aceton, *Brenzweinsäure* $C^5H^8O^4 = C^3H^6\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$ und *Brenztraubensäure* $C^3H^4O^3 = \begin{matrix}CH^3\\|\\CO\\|\\COOH\end{matrix}$ enthält. Diese Zersetzungen gehen unter geringerer Färbung vor sich, wenn die gut getrocknete Weinsäure mit fein gepulvertem Bimstein oder mit Platinschwamm der Destillation unterworfen wird. Bei der Verkohlung der Weinsäure macht sich derselbe Geruch bemerklich wie bei gleicher Behandlung des Zuckers. Mit gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure, auch nur auf 80 bis 90° erwärmt, färbt sich die Weinsäure, im Gegensatze zur Citronsäure, bald schwarz, indem sich auch Caramelgeruch, aber selbst im Wasserbade noch keine schwefelige Säure bemerklich macht. Hierbei entstehen gleichfalls die durch Erhitzung der Weinsäure allein auftretenden Anhydrosäuren. In höherer Temperatur veranlasst die Schwefelsäure bald Entwickelung von schwefeliger Säure, Kohlenoxyd und

Digitized by Google

Kohlensäure. Rauchende Schwefelsäure (Pyroschwefelsäure § 193) und Weinsäure setzen sich hingegen um wie folgt:

$$2\,C^4H^6O^6 \cdot S^2O^7H^2 = \underset{\text{Schwefelsäure}}{2\,SO^4H^2} \cdot \underset{\text{Diweinsäure}}{C^8H^{10}O^{11}}$$

und entwickeln alsbald Kohlenoxyd und schwefelige Säure:

$$2\,SO^4H^2 \cdot C^8H^{10}O^{11} = 7\,OH^2 \cdot 8\,CO \cdot 2\,SO^2$$

Durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Schwefelsäure entsteht nebenbei auch Kohlensäure:

$$2\,CO \cdot 2\,SO^4H^2 = 2\,OH^2 \cdot 2\,SO^2 \cdot 2\,CO^2$$

oder $2\,CO \cdot S^2O^7H^2 = OH^2 \cdot 2\,SO^2 \cdot 2\,CO^2$,

so dass die Weinsäure durch rauchende Schwefelsäure ohne erhebliche Schwärzung in Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser zerlegt wird.

§ 50.

Weinsäure in 5 Theilen rauchender Salpetersäure gelöst, erstarrt auf Zusatz eines gleichen Volums Schwefelsäure zu *Nitroweinsäure* $COOH.(CHONO^2)^2.COOH$, welche aus Alcohol krystallisirt, sich aber in wässeriger Lösung rasch zersetzt und dabei die gut krystallisirende sehr beständige *Tartronsäure* $C^3H^4O^5 = COOH.CHOH.COOH$ liefert.

In wässeriger Lösung dreht die Weinsäure die Polarisationsebene sehr stark nach rechts. Die gleiche Menge derselben in Alcohol gelöst wirkt weniger, in Methylalcohol gar nicht, während in Wasser aufgelöste Weinsäure-Salze verhältnissmässig sehr viel stärker drehen.

Citronsäure unterscheidet sich in ihrem Verhalten zu Schwefelsäure und Salpetersäure, in ihrem optischen Verhalten, sowie in Betreff der Einwirkung höherer Temperatur sehr auffällig von der Weinsäure.

Erhält man 6 bis 7 Th. Weinsäure mit 1 Th. Wasser zwei Tage lang in geschlossenem Gefässe auf 175°, so bedarf sie nachher $5^1/_2$ Th. Wasser von 20° zur Lösung und krystallisirt mit ganz veränderten Eigenschaften als *Traubensäure* $C^4H^6O^6 + OH^2$ in grossen schiefen Säulen des triklinischen Systems heraus. Lösungen der Traubensäure und ihrer Salze („Racemate") sind ohne Wirkung auf das polarisirte Licht. Wird 1 Th. dieser Säure mit Ammoniak und 1 Th. mit Natron gesättigt und beide Lösungen zusammen zur Krystallisation gebracht, so erhält man grosse Krystalle $C^4H^4Na(NH^4)O^6$. Sucht man die am besten ausgebildeten aus und prüft sie in Bezug auf die Anordnung gewisser hemiëdrischer Flächen, so

Digitized by Google

bemerkt man, dass diese letzteren bald links, bald rechts auftreten. Man kann die Krystalle auf diese Art in zwei gleiche Portionen theilen; indem man die auf der linken Seite abgestumpften Krystalle heraussucht, in Wasser löst, mit Bleinitrat fällt, das Bleitartrat mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat eindampft, erhält man Krystalle von *Linksweinsäure*. Das gleiche Verfahren ergibt bei der Verarbeitung des rechtsseitig hemiëdrischen Racemates gewöhnliche Weinsäure, *Rechtsweinsäure*. Durch Lösungen der Linksweinsäure und ihrer Salze wird die Polarisationsebene so viel nach links abgelenkt, wie durch die gewöhnliche Weinsäure und ihre Salze nach rechts.

Löst man 1 Th. Linksweinsäure und 1 Th. gewöhnliche (oder aus dem obigen Natrium-Ammonium-Salze gewonnene) Weinsäure in je 4 Th. Wasser, so krystallisirt unter starker Erwärmung Traubensäure.

Prüfung. Wenn die Lösung der Weinsäure in 2 Theilen Wasser durch Schwefelwasserstoff, salpetersauren Baryt, oxalsaures Ammoniak nicht verändert werden darf, wie Pharm. Germ. verlangt, so muss die Säure eigens gereinigt werden; Spuren der durch jene Reagentien nachzuweisenden Körper fehlen in der fabrikmässig dargestellten Weinsäure niemals. Die beim Verbrennen der Säure erhaltene Kohle darf nicht alkalisch reagiren.

Aus Weinsäurelösung wird durch überschüssiges Kalkwasser oder in neutralen Weinsäuresalzen durch Chlorcalcium krystallinisches unlösliches Calciumtartrat $Ca\,C^4H^4O^6 + 4\,OH^2$ gefällt, welches sich in Natronlauge löst, beim Kochen ausscheidet und in der Kälte wieder löst.

Wird Weinsäurelösung oder ein in Essigsäure gelöstes Tartrat mit essigsaurem Kali versetzt, so lange ein Niederschlag entsteht und die Flüssigkeit hierauf mit doppelt so viel Alcohol verdünnt, so fällt alle Weinsäure als Bitartrat $C^4H^5O^6K$ (Weinstein) nieder, sofern nicht etwa Borsäure zugegen ist. Das Filtrat gibt mit Bleizucker keinen Niederschlag. Enthielt die Weinsäure andere Säuren, so würden die meisten nunmehr unlösliches Bleisalz liefern, so z. B. kann die Citronsäure auf diese Weise vollständig ausgefällt und alsdann durch Schwefelwasserstoff frei gemacht werden.

Löst man 1 Mol. Weinsäure = 150, in Gramm ausgedrückt, in Wasser zum Volumen von 1 Liter, so bedarf 1 ccm dieser Flüssigkeit zur Sättigung 2 ccm Normalalkalilösung, weil Weinsäure zweibasisch ist. 0,75 gr. Weinsäure müssen demnach mit 10 ccm eine neutrale Flüssigkeit liefern. Die Farben-

Digitized by Google

änderung der hierbei benutzten Lakmustinctur lässt sich scharf genug wahrnehmen (vergl. bei Citronsäure § 51).

Gypswasser erzeugt in Weinsäure keinen Niederschlag, wohl aber würde ein solcher hervorgerufen, wenn dieselbe Oxalsäure oder Traubensäure enthielte. Traubensaures Calcium ist weit weniger löslich, als die entsprechenden Salze der Weinsäure und der Linksweinsäure.

Geschichte. Der Weinstein ist schon im Alterthum bemerkt und gelegentlich zur Darstellung von Pottasche verwendet worden. Statt Faex vini (τρύξ οἴνου) wurde etwa seit dem XI. Jahrhundert für den Weinstein die angeblich arabische Bezeichnung Tartarum oder Tartarus üblich und allmählich zu einem allgemeineren Begriffe erhoben, indem vorzüglich eine Anzahl anderer aus demselben oder aus Pottasche zu gewinnender Salze „Tartarus" genannt wurden. So z. B. Tartarus vitriolatus, Tartarus regeneratus, Sal tartari (Kaliumcarbonat).

Marggraf zerlegte 1764 den Weinstein vermittelst Kalk und wies nach, dass in ersterem Alkali enthalten sei.

Scheele zersetzte 1769 das Calciumtartrat mit Schwefelsäure, gab die Eigenschaften der Weinsäure an und fand sie in zahlreichen Pflanzen, z. B. in Tamarinden, obgleich er die Säure nicht zur Krystallisation brachte. Nach dem damaligen Sprachgebrauche hiess sie *Sal essentiale Tartari*, seit sie zuerst durch Retzius (1770) krystallisirt erhalten worden war.

Im Weinstein findet sich bisweilen Traubensäure, was zuerst 1822 durch Kestner in Thann im Ober-Elsass bemerkt wurde und 1830 Berzelius zur Einführung des Begriffes der Isomerie veranlasste.

Pasteur entdeckte 1849, dass die Traubensäure in die oben erwähnten optisch entgegengesetzten Weinsäuren zerlegt werden kann. Durch Erhitzen von weinsaurem Cinchonin erhielt er 1853 traubensaures Cinchonicin. Carlet stellte 1861 Traubensäure dar durch Behandlung von Mannit, Dulcit und Schleimsäure mit Salpetersäure. Jungfleisch zeigte 1872, dass befeuchtete Weinsäure bei 175° in Traubensäure übergeht und machte es 1877 höchst wahrscheinlich, dass letztere im Laufe der Weinsäurefabrikation durch den Einfluss von Wärme und Thonerde auf Weinsäure gebildet wird.

Digitized by Google

§ 51. CITRONSÄURE. — ACIDUM CITRICUM.

Vorkommen. Citronsäure und ihre Kalium- und Calciumsalze finden sich in sehr vielen Pflanzen in erheblicher Menge, namentlich auch in unreifen Früchten; sie ist häufig begleitet von Aepfelsäure oder Weinsäure. Fast nur Citronsäure ist enthalten in den Früchten von *Ribes rubrum*, *Vaccinium Vitis Idaea* und *V. Oxycoccos*, ganz besonders rein und reichlich in Citrus-Früchten, namentlich in denjenigen der Limone, *Citrus Limonum* Risso.

Darstellung. Das Material zur Gewinnung der Citronsäure liefern in Sicilien und Calabrien die unreif abfallenden oder sonst nicht verkäuflichen Limonen, welche zuerst zur Darstellung des ätherischen Öles benutzt werden. 2800 Stück geben dann beim Pressen durchschnittlich 100 kg Saft, worin im November ungefähr $5{,}_{14}$ kg, im April jedoch nur $3{,}_{6}$ kg freier Citronsäure ($C^6H^8O^7, OH^2$) vorhanden sind. Nur eine kleine Menge, etwa 6 bis 9 Procent der Gesammtmenge der Säure, ist in Form von Salzen im Safte enthalten und von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, auch wohl Aconitsäure kommen noch weit geringere Mengen darin vor. Im Safte der besten völlig ausgebildeten Limonen steigt der Säuregehalt bis zu 9 pC, wobei die gebundene Säure zugleich abnimmt. Der Saft der Bergamotten und anderer Citrusfrüchte erreicht nie so hohen Säuregehalt.

Messina, einer der Hauptplätze für den Limonensaft, versendet davon jährlich über 1 Mill. kg. Man beschränkt sich in Süditalien darauf, den Saft bis zu ungefähr $^1/_{10}$, d. h. zum specifischen Gewicht $1{,}_{2401}$ einzukochen und nach England und Frankreich auszuführen. Er wird dort erwärmt, mit Kreide und zuletzt mit Aetzkalk gesättigt, wodurch man das Salz $(C^6H^5O^7)^2\,Ca^3 + 4\,OH^2$ als dichten krystallinischen Niederschlag erhält, der weniger in heissem als in kaltem Wasser löslich ist. Er wird mit verdünnter Schwefelsäure in sehr geringem Überschusse in der Wärme zersetzt, die Auflösung der Citronsäure auf freiem Feuer in bleiernen Gefässen bis zu $1{,}_{13}$ sp. G. concentrirt, mit Kohle entfärbt und hierauf im Wasserbade unter Beihülfe des luftverdünnten Raumes so weit verdampft, dass beim Erkalten Krystalle anschiessen.

Seit kurzem wird auch in San Francisco Limonensaft von den Sandwich-Inseln und den Gesellschaftsinseln auf Citronsäure verarbeitet.

Künstliche Darstellung dieser Säure ist noch nicht gelungen.

Digitized by Google

Zusammensetzung.

	a) wasserfrei		b) wasserhaltig		
	6 C	72	37,5		
	8 H	8	4,2	$C^6H^8O^7$	192	91,14
	7 O	112	58,3	OH^2	18	8,6
CH^2COOH						
$\dot{C}(OH)COOH$	. .	192	100,0		210	100,0
$\dot{C}H^2COOH$						

Eigenschaften. Die Säure bildet grosse Krystalle (b) des rhombischen Systems von 1,617 sp. G., welche in feuchter Atmosphäre oberflächlich zerfliessen, in warmer, trockener Luft Wasser verlieren und bei längerem Verweilen über Schwefelsäure unter Beibehaltung der Form alles Krystallwasser abgeben. Doch sind schon Krystalle der Citronsäure beobachtet worden, welchen bei gewöhnlicher Temperatur durch Schwefelsäure kein Wasser entzogen werden konnte. Aus kochendem Wasser erhält man die Säure bei rascher Abkühlung wasserfrei. Mit 2 Th. Wasser bildet die Säure (a) bei gewöhnlicher Temperatur unter Kälteerzeugung eine syrupdicke, stark und rein sauer schmeckende Flüssigkeit; bei Verdünnung mit Wasser erfolgt eine geringe Zusammenziehung. Verdünnte Citronsäurelösung schimmelt leicht. Bei 100° wird die Säure von der Hälfte ihres Gewichtes Wasser aufgenommen und liefert dann bei Winterkälte wasserärmere kleine Krystalle $(C^6H^8O^7)^2OH^2$; dieselben scheinen auch wohl zu entstehen, wenn die Säure kurze Zeit im Wasserbade einer beginnenden Schmelzung ausgesetzt wird.

Citronsäure löst sich in gleich viel Weingeist von 90 Volumprocenten, in 1,3 absolutem Alcohol, in 48 reinem Aether; die Auflösungen drehen die Polarisationsebene nicht. Bei 90° beginnt die Citronsäure in ihrem Krystallwasser zu schmelzen und verliert es durch längere Erwärmung, bei Versuchen mit kleinen Mengen ohne alle Färbung oder Geruchsentwickelung, vollständig; erst bei 165° erfolgt Zersetzung. Schmilzt man die Säure in geschlossenem Rohre bei 100° und kühlt rasch ab, so tritt Krystallisation nur nach einigen Stunden wieder ein.

Bei 90° löst sich die Citronsäure in concentrirter Schwefelsäure ohne Färbung unter lebhafter Entwickelung von Kohlenoxyd und Kohlensäure auf; bei längerer Erwärmung wird sie gebräunt. In einem Gemenge von 5 Th. concentrirter Salpetersäure und ebenso viel Schwefelsäure löst sich die Citronsäure ohne Ausscheidung eines festen Productes (siehe bei Weinsäure § 50).

Digitized by Google

In Citronsäurelösung, welche durch Ammoniak neutralisirt ist, erzeugt essigsaurer Baryt einen amorphen Niederschlag, der bei längerer Erwärmung mit einem Ueberschusse des Fällungsmittels in schwere Krystallkörner $Ba^6 (C^6 H^5 O^7)^4 + 7 O H^2$ übergeht, worin sämmtliche Citronsäure enthalten ist.

Durch Kalkwasser, welches mit siedendem Wassser (siehe § 172) bereitet war, wird in der kalten Lösung von Citronsäure oder von Citraten kein Niederschlag erzeugt; bei grossem Überschusse von Kalkwasser scheidet sich nach sehr lange anhaltendem Kochen Calciumsalz aus, das beim Erkalten grösstentheils wieder verschwindet. Sättigt man Citronsäurelösung mit Ammoniak und fügt viel Chlorcalcium zu, so entsteht erst beim Kochen ein Niederschlag.

So beständig auch die Citronsäure für sich ist, so hält sie sich doch bei längerer Aufbewahrung der Limonen oder Citronen nicht und erleidet auch im ausgepressten Safte derselben allmählich Zersetzung.

Bei rascher Erhitzung an der Luft verkohlt die Citronsäure mit einem besonderen Geruche, welcher z. B. von dem bei Verkohlung der Weinsäure oder Aepfelsäure auftretenden Geruche abweicht.

Wird Citronsäure mit ungefähr dem dreifachen Gewichte officinellen Ammoniaks während eines halben Tages auf 120° bis 200° erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit bräunlich. In offener Schale nimmt dieselbe alsdann nach einigen Stunden, besonders im Lichte, schön grüne, dann grünblaue Farbe an und lässt dunkel grünliche Kryställchen von Wetzsteinform in geringer Menge fallen. In dünner Schicht ausgebreitet, trocknet die gefärbte Flüssigkeit bei 100° auf Glastafeln zu einem grünen schmierig bleibenden Firnisse ein. Der gefärbte Stoff ist in Wasser löslich, wenig in Alcohol, nicht in Aether und Benzol; er entsteht auch schon bei Anwendung weniger Centigramme Citronsäure, selbst dann, wenn weit grössere Mengen von Oxalsäure, Weinsäure, Aepfelsäure zugegen sind. Dieses Verhalten der Citronsäure kann zu ihrer Erkennung dienen, wenn sie in nicht allzu unreiner Form vorliegt; aus Fruchtsäften z. B. muss sie zuvor vermittelst Bleiacetat abgeschieden werden, nachdem die Säfte mit absolutem Alcohol geklärt worden sind. — Wenn man die Citronsäure mit dem Ammoniak in zugeschmolzener Röhre während einiger Wochen auf dem Wasserbade liegen lässt, so wird die Flüssigkeit nachher bei langsamer Verdunstung aus offener Schale rein und stark blau.

Digitized by Google

§ 52.

Prüfung. Nach den Pharmacopöen darf die Auflösung der Citronsäure durch Schwefelwasserstoff, Baryumnitrat, Ammoniumoxalat, Kaliumacetat, Gypswasser nicht getrübt werden. Nur eine durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigte Säure kann so ganz vollständig von Blei, Schwefelsäure und Kalk frei sein, um die Prüfung durch die drei erstern Reagentien auszuhalten. Durch einen auf Zusatz von Weingeist und Kaliumacetat entstehenden Niederschlag würde Weinsäure, durch Gypslösung die giftige Oxalsäure angezeigt werden. Weinsäure würde in Auflösung ihr Vermögen äussern, die Polarisationsebene nach rechts abzulenken, während Citronsäurelösung in dieser Hinsicht unwirksam ist. Von einer Lösung, welche 210 g Citronsäure im Liter enthält, wird 1 cc gesättigt durch 3 cc Normalnatronlösung, da die Säure dreibasisch ist; $0{,}_{70}$ g Citronsäure verlangen also 10 cc Normalalkali. Wäre Weinsäure der Citronsäure beigemengt, so würden $0{,}_{70}$ g des Gemisches die 10 cc Normalalkali nicht zu neutralisiren vermögen, weil $0{,}_{70}$ g Weinsäure (siehe diese) nur $9{,}_{13}$ cc beanspruchen. Diese Unterschiede sind zu gering und auch die Farbenübergänge beim Titriren von Citronsäure, die z. B. mit Lakmus gefärbt ist, zu wenig scharf, als dass auf diesem Wege mit Leichtigkeit sichere Resultate zu erlangen wären.

Der Wassergehalt der Säure darf nicht in der Weise bestimmt werden, dass man sie sofort der Wasserbadtemperatur aussetzt, sondern erst bei gelinder Wärme ohne Schmelzung verwittern lässt und dann über Schwefelsäure oder im Wasserbade völlig austrocknet.

Theoretische Gesichtspunkte. In der Citronsäure sind 3 H durch Metalle vertretbar, das H des Hydroxyls nur durch gewisse einwerthige Atomgruppen, z. B. Acetyl C^2H^3O. Es gibt demnach drei Reihen von Citraten:

1) solche von der Formel $C^6H^5O^7\left\{\begin{matrix}M\\H\\H\end{matrix}\right.$

2) nach der Formel $C^6H^5O^7\left\{\begin{matrix}M\\M\\H\end{matrix}\right.$ gebildete

3) neutrale, von der Zusammensetzung $C^6H^5O^7\left\{\begin{matrix}M\\M\\M\end{matrix}\right.$

Mit Kali geschmolzen gibt die Citronsäure Oxalat und Acetat; ihre Formel lässt sich in der That in Oxalsäure und Essigsäure zerlegen, wenn Wasseraufnahme vorausgeht:

Digitized by Google

$$OH^2 + C^6H^8O^7 = \underset{\text{Citronsäure}}{COOH.CH_2.C(OH)(COOH).CH_2.COOH} + 2\,\underset{\text{Essigsäure.}}{(CH_3.COOH)}$$
Oxalsäure

Die Citronsäure steht an der Spitze einer Gruppe von Säuren, deren Beziehungen durch folgende Formeln ersichtlich sind:

a) $C^6H^8O^7$ Citronsäure, dreibasisch $= C_3H_5O(COOH)^3$
b) $C^6H^8O^6$ Tricarballylsäure „ $= C_3H_5(COOH)^3$
c) $C^6H^6O^6$ Aconitsäure „ $= C_3H_3(COOH)^3$
d)
e) $C_5H^6O^4$ { Itaconsäure / Citraconsäure / Mesaconsäure } zweibasisch $= C_3H^4(COOH)^2$
f)

Tricarballylsäure $CH^2.CH.CH^2(COOH)^3$ ist ein Glycerinderivat; *Aconitsäure*, identisch mit der im Kraute von Aconitum und Adonis reichlich vorhandenen, entsteht bis zu etwa 30 pC, wenn entwässerte Citronsäure auf 175° erhitzt oder mit Bromwasserstoff anhaltend gekocht wird; sie ist im Gegensatze zur Citronsäure leicht löslich in Aether. Durch Natriumamalgam wird die Aconitsäure in Tricarballylsäure übergeführt.

Wird Citronsäure etwas höher erhitzt als zur Bildung von Aconitsäure erforderlich ist, so entstehen unter Verkohlung und Kohlensäureentwickelung Aceton, *Citraconsäure*, Citraconsäure-Anhydrid $C^5H^4O^3$ und Xeronsäure-Anhydrid $C^6H^{10}(CO.CO)O$. Itaconsäure tritt vorzüglich auf, wenn Citronsäure anhaltend mit schwefelsäurehaltigem Wasser auf 180° erhitzt wird. In die erst bei 202° schmelzende *Mesaconsäure* wird die Citraconsäure durch concentrirte Jodwasserstoffsäure bei 100° oder durch rauchende Salzsäure bei 120° übergeführt. Mit Natriumamalgam und Wasser zusammengebracht nehmen die Säuren d, e und f Wasserstoff auf und liefern Pyroweinsäure $C^5H^8O^4$ oder mit derselben wenigstens isomere Säuren.

Wird Citronsäure selbst mit Salzsäure auf 200° erhitzt, so entsteht Diconsäure $C^7H^8O^2(COOH)^2$:

2 Molecüle Citronsäure $2\,(C^6H^8O^7) = C^{12}H^{16}O^{14}$
verlieren hierbei $2\,CO^2 \cdot CO \cdot 3\,OH^2 = C^3H^6O^8$
so dass Diconsäure übrig bleibt. $C^9H^{10}O^6$

Geschichte. Hermann Boërhaave in Leiden scheint zuerst (vor 1732) die stark sauren Eigenschaften des Limonensaftes in seiner Wirkung auf Metalle näher beachtet zu haben. Die Eigenthümlichkeit der Citronsäure selbst wurde 1776 von Retzius nachgewiesen, doch stellte erst Scheele 1784 dieselbe krystallisirt dar. Durch Dumas und Liebig wurde seit 1837 die Lehre von den mehrbasischen Säuren hauptsächlich auf die Citronsäure gestützt. Um die gleiche Zeit beschäftigte sich

Digitized by Google

BAUP mit den durch Wasserabspaltung und Kohlensäureaustritt aus der Citronsäure entstehenden oben genannten Säuren.

§ 53. MILCHSAEURE. — ACIDUM LACTICUM.

Vorkommen. Milchsäure und ihre Salze sind nicht unzweifelhaft in lebenden Pflanzen aufgefunden worden, treten aber sehr häufig bei der Gärung und Fäulniss verschiedenartigster Stoffe vegetabilischen Ursprunges auf. So z. B. in Lohbrühe, Sauerkraut, eingemachten Früchten, in Opium, in Extracten, in saurem Kleister und verdorbenem Weine, im Spülicht, in Rückständen der Weingeistfabrikation. Die im thierischen Flüssigkeiten sehr verbreitete Milchsäure ist nicht identisch mit der aus dem Pflanzenreiche abstammenden gewöhnlichen Milchsäure.

Bildung. Die Kohlehydrate, sowohl diejenigen der Gruppe $C^{12}H^{20}O^{10}$, wie Gummi und Stärke, als auch die der Formel $C^{12}H^{22}O^{11}$ angehörigen (Rohrzucker, Milchzucker), gehen leicht in Traubenzucker über, dessen Formel, $C^6H^{12}O^6$, procentisch der Zusammensetzung der Milchsäure entspricht. Durch Gärung, besonders bei Gegenwart von Basen, liefern alle eben genannten Stoffe in einer Wärme von 40 bis 50° leicht Milchsäure. Bei niedrigerer Temperatur entstehen mehr Alcohol, Essigsäure und Propionsäure, bei höherer dagegen leicht Buttersäure.

Milchsäure wird auch gebildet, wenn man Rohrzuckerlösung mit Baryumhydroxyd auf 150° erhitzt und durch Spaltung der Isoäpfelsäure (§ 48).

Das *Alanin* $CH^3.CH(NH^2).COOH$, die Amidosäure der Milchsäure, kann durch salpetrige Säure in gewöhnliche Milchsäure übergeführt werden. Alanin erhält man in neutralen Krystallen, wenn Aldehydammoniak mit Cyanwasserstoff und Salzsäure eingedampft wird:

$$\underset{\text{Aldehydammoniak}}{C^2H^4ONH^3} + \underset{\text{Blausäure}}{HCN} + OH^2 + HCl = \underset{\text{Salmiak}}{NH^3HCl} + \underset{\text{Alanin}}{C^3H^7NO^2}$$

$$\underset{\text{Alanin}}{C^3H^7NO^2} + \underset{\text{Salpetrige Säure}}{NHO^2} = {}^2N + OH^2 + \underset{\text{Milchsäure}}{C^3H^6O^3}$$

Von der Propionsäure $C^3H^6O^2$ unterscheidet sich die Milchsäure durch Mehrgehalt eines At. O und lässt sich von derselben in folgender Art ableiten. Bei der Destillation von äthylschwefelsaurem Kalium mit Cyankalium entsteht Cyanäthyl:

$$C^2H^5KSO^4 + CNK = K^2SO^4 + CNC^2H^5$$

Digitized by Google

Letzteres wird durch Kalilauge in Propionsäuresalz übergeführt:

$$CNC^2H^5 \cdot KOH \cdot OH^2 = NH^3 \cdot \underset{\text{Kaliumpropionat}}{C^2H^5.COOK}$$

Aus diesem wird die bei 139° siedende Propionsäure $CH^3.CH^2.COOH$ abgeschieden und bromirt. Das Silbersalz dieser Brompropionsäure liefert mit Wasser gekocht gewöhnliche Milchsäure:

$$CH^3.CHBr.COOAg \cdot OH^2 = AgBr \cdot CH^3.CHOH.COOH$$

Hiernach stellt sich dieselbe als *Äthylidenmilchsäure* dar.

Aus käuflichem Fleischextracte erhält man *Paramilchsäure* von gleicher Structur wie die obige gewöhnliche Milchsäure oder Gärungsmilchsäure; sie dreht aber die Polarisationsebene nach rechts, die Lösungen ihrer Salze nach links, während der gewöhnlichen Milchsäure das Drehungsvermögen abgeht.

Neben der Paramilchsäure kommt im Muskelfleische eine dritte Milchsäure (oft Fleischmilchsäure genannt) vor, welche als *Aethylenmilchsäure* $OH.CH^2.CH^2.COOH$ zu betrachten ist. Diese optisch unwirksame Säure lässt sich auch synthetisch erzeugen.

Darstellung. Die gewöhnliche Milchsäure (auch *Aethylidenmilchsäure*, *Oxypropionsäure* genannt) gewinnt man durch Gärung des Zuckers. Man vertheilt 100 g faulenden Käses und 1200 g Zinkoxyd in 4 Litern saurer Milch und fügt 3 kg Rohrzucker oder Milchzucker, in 17 Litern heissem Wasser gelöst bei. Nimmt man Rohrzucker, so setzt man noch 15 g Weinsäure zu, um denselben zu invertiren: $C^{12}H^{22}O^{11} + OH^2 = C^6H^{12}O^6 \cdot C^6H^{12}O^6$

Die beiden Umwandlungsproducte des Rohrzuckers, Traubenzucker und Fruchtzucker, gehen leicht in Milchsäure über. Nach häufigem Umrühren des Gemisches verdickt es sich bei 40 bis 45° im Laufe einer Woche durch Bildung von milchsaurem Zink, begleitet von etwas Mannit. Man löst die Masse durch Aufkochen und erhält beim Erkalten des Filtrates kleine Säulen des Zinksalzes. Dieselben geben nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Wasser und Zersetzung mit Schwefelwasserstoff eine Auflösung von Milchsäure, welche man eindampft, bis sie nach dem Erkalten durch ausgeschiedenen Mannit breiartig wird. Die Milchsäure wird nun mit möglichst wenig kaltem Wasser aufgenommen, nochmals auf dem Wasserbade concentrirt, dann mit Aether geschüttelt, welcher die Milchsäure auflöst und nach der Verdampfung des Aethers zurücklässt. Die geringen Mengen Wasser, welche

Digitized by Google

nun noch in der Milchsäure enthalten sein können, lassen sich durch längeres Erwärmen derselben entfernen, wenn sie in dünner Schicht der Wasserbadtemperatur ausgesetzt wird. Es tritt aber sofort auch Anhydridbildung ein, so dass man schliesslich nicht reine Säure $C^3H^6O^3$, sondern Gemenge derselben und der Anhydride $C^6H^{10}O^5$ und $C^6H^8O^4$ mit einem Hydrate $C^3H^6O^3 + OH^2$ erhält.

Zusammensetzung der Milchsäure.			
	3 C	36	40,10
	6 H	6	6,17
	3 O	48	53,13
$CH^3.CH(OH).COOH$		90	100,10

Eigenschaften. Das nach obiger Vorschrift erhaltene Präparat ist ein farbloser, geruchloser, stark sauer schmeckender, aus der Luft Wasser anziehender Syrup von $1{,}_{122}$ spec. G., welcher sich nicht ohne Veränderung destilliren lässt, obwohl bei der Destillation von wässriger Milchsäure etwas der letztern ohne Zersetzung mit übergeht und selbst bei längerem Verweilen von Milchsäure zwischen zwei Glasschalen im Wasserbade die obere sich mit sauren Tropfen beschlägt. Mit der wasserfreien Milchsäure sind Wasser, Alcohol, Aether, kalte concentrirte Schwefelsäure in allen Verhältnissen mischbar; letztere schwärzt die Milchsäure erst in der Wärme. In Benzin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff löst sich dieselbe nicht. In offener Schale erhitzt, brennt die Säure mit blasser Flamme eine Zeit lang fort und hinterlässt zuletzt eine nicht sehr schwer verbrennliche Kohle.

Vorsichtig in der Retorte erhitzt, wird die Milchsäure dünnflüssig, gibt bei 130° Wasser ab, das ein wenig Säure mitführt, und lässt einen gelblichen, bittern, amorphen Rückstand, *Dilactylsäure*, dessen Bildung aber schon wenige Grade über 100°, ja sogar in einer wasserentziehenden Atmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht. Dieser Körper $C^6H^{10}O^5$ entsteht aus zwei Mol. der Säure, welche nach Art der Esterbildung zu einem Milchsäure-Lactylester zusammentreten:

$$\begin{array}{c} CH^3\,CH(OH)\,COOH \\ \dot{C}\;O\;O\;\dot{C}HCH^3 \end{array}$$

Dieser Vorgang setzt sich weiter fort; bei 150°, zumal in einem trocknen Luftstrom, sublimiren Kryställchen eines zweiten Anhydrids, das *Lactid*:

$$\begin{array}{c} CH^3\,CHO\,CO \\ \dot{C}\,O\,O\,\dot{C}HCH^3 \end{array}$$

Digitized by Google

Aus heissem Weingeist schiesst das Lactid in rhombischen bei 124°,5 schmelzenden Tafeln an. Diese beiden Anhydride sind in Wasser unlöslich und gehen in Berührung mit demselben nur langsam wieder in Milchsäure über, aber sehr rasch unter Mitwirkung der Alkalien. Die Anhydride der Aethylenmilchsäure liefern hierbei gewöhnliche Milchsäure. Rasch erhitzt zerfällt das Lactid hauptsächlich in Kohlenoxyd und Aldehyd: $C^6H^8O^4 = 2CO \cdot 2C^2H^4O$ Diese Zersetzungsproducte nebst Kohlensäure und braun gefärbten Stoffen („*Lacton*") entstehen auch ausser den Anhydriden, wenn Milchsäure rasch erhitzt wird.

Mit mässig verdünnter Schwefelsäure zerfällt die Milchsäure bei 130° langsam in Aldehyd und Ameisensäure: $C^3H^6O^3 = C^2H^4O \cdot CH^2O^2$ Durch Salpetersäure wird die Milchsäure zu Oxalsäure oxydirt, durch Chromsäure oder Übermangansäure zu Aldehyd, Ameisensäure, Essigsäure, Kohlensäure.

Die Aethylenmilchsäure hingegen liefert durch Oxydation grosse Krystalle von Malonsäure.

Prüfung. Wassergehalt verräth sich durch zu niedriges spec. Gew. Bei der Milchsäure-Gärung treten ausser Mannit auch Essigsäure und Buttersäure auf; die beiden letztern lassen sich durch Reinigung des Zinklactates beseitigen, theilen sonst aber der Milchsäure einen besonders in der Wärme deutlichen Geruch mit. Mannit, Zucker, Glycerin, Weinsäure würden sich nicht klar mit Aether mischen, was aber auch bei wasserhaltiger Milchsäure der Fall wäre. Sehr geringe Mengen Weinsäure oder Traubenzucker sind an den bei diesen Substanzen angegebenen Reactionen zu erkennen.

Wenn der Gehalt des Präparates an Säure durch Sättigung bestimmt werden soll, so muss beachtet werden, dass die Anhydridbildung schon beim Eindampfen der Milchsäurelösung beginnt. Vor Beendigung des Titrirens sind daher die Anhydride durch Kochen mit überschüssigem Normal-Alkali in Milchsäure zurückzuführen. Das Titriren lässt sich bei der Milchsäure nicht mit Schärfe erreichen und hat nur Werth im Vergleiche mit Proben, deren Reinheit zuvor festgestellt war. Auf Kalk, Zink und Oxalsäure wird die Milchsäure nach den gewöhnlichen analytischen Methoden geprüft.

Geschichte. Die Säuerung der Milch wurde früher der Essigsäure zugeschrieben. Aus SCHEELE's Versuchen (1780) ging schon die Eigenthümlichkeit der Milchsäure hervor, VOGEL wies 1818 nach, dass die 1813 von BRACONNOT

Digitized by Google

in Reiswasser, Rübensaft u. s. w. beobachtete Säure mit derjenigen aus der Milch übereinstimme. Nach vielfachen Erörterungen wurde 1832 durch LIEBIG und durch MITSCHERLICH die Eigenartigkeit der Milchsäure, 1863 bis 1873 besonders durch WISLICENUS ihre Constitution festgestellt.

BERZELIUS fand 1808 Milchsäure in der Flüssigkeit der Muskeln und 1813 in andern thierischen Säften.

§ 54. SANTONIN.

Vorkommen. Das Santonin findet sich in jenen Blüthen einer Artemisia-Art der Kirgisensteppe, welche vor völliger Entwickelung gesammelt, unter dem Namen Wurmsamen in den Handel gelangen. Ob nach dem Aufblühen eine Veränderung im Gehalte eintritt, ob sich das Santonin auch in andern der so sehr zahlreichen Artemisia-Arten bildet, ist nicht untersucht.

Die *Darstellung* des Santonins gründet sich auf die Löslichkeit seines Calciumsalzes in verdünntem Weingeist und Wasser. Man kocht 20 Theile Wurmsamen, zweckmässiger Weise zuerst von dem ätherischen Öle befreit, und 7 Th. Kalk, den man zuvor löscht, mit 40 Th. Weingeist ($0{,}830$ spec. Gew.) und 40 Th. Wasser aus und wiederholt diese Behandlung noch zweimal, destillirt hierauf den Weingeist von den colirten Flüssigkeiten ab und concentrirt sie auf 50 Th.

Bei allmählichem Zusatze von Salzsäure scheidet sich gewöhnlich dunkel gefärbtes Harz aus, welches man abschöpft, worauf das zuletzt schwach übersättigte Filtrat nach einigen Tagen in der Kälte Santonin auskrystallisiren lässt. Dasselbe wird mit warmem Wasser zerrieben, abfiltrirt, mit dem zehnfachen Gewichte Weingeistes und etwas Kohle digerirt, die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt und filtrirt. Beim Erkalten schiesst das meiste Santonin, höchstens gegen 2 pC des Wurmsamens betragend, an.

Zusammensetzung.	15 C	180	$73{,}12$
	18 H	18	$7{,}13$
	3 O	48	$19{,}15$
	$C^{15}H^{18}O^3$	246	$100{,}10$

Eigenschaften. Das Santonin bildet farblose, bitter schmeckende, dem rhombischen System angehörige, meist recht-

Digitized by Google

winkelige Tafeln von $1{,}247$ sp. G., welche bei 170° schmelzen und alsbald, bei kleinen Mengen ohne Zersetzung, zu sublimiren beginnen. Geschmolzenes Santonin erstarrt beim Erkalten zu einer amorphen Masse, welche bei leisester Berührung mit Flüssigkeiten, welche Santonin unverändert und etwas reichlich aufzulösen vermögen, wieder krystallisirt; auch längere Erwärmung auf 50° leitet die Krystallisation wieder ein.

Bei gewöhnlicher Temperatur lösen erst 5000 Th. Wasser 1 Th. Santonin auf, bei 100° genügen dazu 250 Th. Wasser. Dasselbe wird ferner aufgenommen von 40 Th. kalten oder 8 Th. kochenden Weingeistes ($0{,}830$ sp. Gew.), 160 kalten oder 42 Th. kochenden Äthers, 4 Th. Chloroform. Aetherische Öle, auch concentrirte Säuren, selbst Essigsäure, lösen das Santonin auf. Die anfangs farblose Auflösung in Schwefelsäure wird bald gelb, dann roth und endlich braun.

Weingeistige Lösung des Santonins ist ohne Wirkung auf Lakmus, schmeckt stark bitter und dreht die Polarisationsebene nach links; die Drehung ist stärker, wenn dieselbe Menge Santonin, im gleichen Volum mit Wasser verdünnten Weingeistes, verglichen wird; in Chloroform gelöst, dreht das Santonin weniger als in Weingeist.

Trocken, befeuchtet oder in Lösung dem Lichte ausgesetzt, nimmt das Santonin allmählich gelbe Farbe an; rascher und bisweilen unter deutlichem Zerspringen der trockenen Krystalle im Sonnenlichte.

Das gelbe Santonin löst sich in Alcohol und Chloroform zu blassgelben Flüssigkeiten, welche beim Verdunsten farbloses Santonin zurücklassen. Gelbe Krystalle bleiben bei trockener Aufbewahrung oder unter Wasser gelb. Farbloses Santonin gibt mit weingeistigem Natron oder Kali schön carminrothe Lösungen, welche allmählich rothgelb werden und zuletzt verblassen. Gelbes Santonin löst sich in weingeistigem Natron oder Kali sogleich mit gelbrother Farbe. Weingeistiges Ammoniak löst farbloses Santonin ohne Färbung auf, gelbes mit gelblicher Farbe. Verdünnter Weingeist von $0{,}890$ sp. G., den man mit Santonin und gepulvertem Natriumcarbonat (Soda) anhaltend kocht, färbt sich schön carminroth, zuletzt gelb. Gelbes Santonin gibt auch hier eine gelbe Lösung; wässerige Sodalösung ruft keine Färbung hervor.

Santonin, das in 50 Th. Weingeist von ungefähr $0{,}903$ sp. G. wochenlang dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, liefert Krystalle von Diäthylsantoninester:

$$C^{15}H^{18}O^3 \cdot 2\,C^2H^6O = OH^2 \cdot C^{15}H^{18}(C^2H^5)^2O^4$$

Digitized by Google

Wird der Aether durch Alkali zersetzt, so erhält man *Photosantonsäure* $C^{15}H^{20}O^4 + OH^2$, welche leichter entsteht, wenn man Santonin in 15 Th. Essigsäure von 80 pC der Sonne darbietet, nach 30 bis 40 Tagen die Flüssigkeit mit der sechsfachen Menge Wasser verdünnt und die Photosantonsäure aus alcoholhaltigem Aether umkrystallisirt. Entwässerte Säure schmilzt bei 153° und krystallisirt aus wasserfreiem Alcohol, Aether oder aus Chloroform; an der Luft nimmt sie wieder OH^2 auf. Die Photosantonsäure ist zweibasisch und liefert mit Baryum, Calcium, Silber, nicht mit den Alkalimetallen, krystallisirbare Salze.

Das Santonin dürfte wohl in Beziehung stehen zu dem in der Alantwurzel vorkommenden Alantsäure-Anhydrid $C^{15}H^{20}O^2$, welches in Berührung mit wässerigen Alkalien in Alantsäure $C^{15}H^{22}O^3$ übergeht, aber aus den Salzen abgeschieden wieder sehr leicht OH^2 verliert.

Unter den bei grössern Gaben gefährlichen Wirkungen des Santonins ist besonders das schon bei Genuss von nur 2 Decigrammen eintretende Gelbsehen auffallend; es wird auch durch das santoninsaure Natrium hervorgerufen.

Prüfung. Die Auflösungen des Santonins in wässerigem Ammoniak, Kali oder Natron lassen auf Zusatz von Säuren alles Santonin fallen; ebenso scheidet es sich aus der Auflösung in concentrirter Schwefelsäure unverändert aus, wenn sie sogleich mit Wasser verdünnt wird. Diese vom Santonin abgegossene Flüssigkeit eignet sich zu der *unerlässlichen* Prüfung auf *Strychnin*, besonders wenn möglichst wenig Schwefelsäure angewendet und nach und nach Wasser zugegeben wurde, bis alles Santonin niedergeschlagen ist. Setzt man dann dem Filtrate Kaliumbichromat zu, so wird bei Gegenwart des Alkaloïdes das unlösliche Strychnin-Chromat in Kryställchen gefällt, welche, an der Luft leicht getrocknet, mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure zerrieben, die für das Strychnin so bezeichnende violette Färbung geben. Die verdünnte Schwefelsäurelösung des Strychnins würde sich übrigens auch schon durch ihre starke Bitterkeit verrathen; Santonin ertheilt verdünnter wässeriger Säure keinen Geschmack. Endlich mag auch die verdünnte Schwefelsäurelösung mit Jodkalium-Jodquecksilber auf Alkaloïde überhaupt geprüft werden.

Geschichte. Bei der Bereitung des 1830 von JEHN zuerst angegebenen ätherischen Wurmsamenextractes erhielt der Apotheker KAHLER in Düsseldorf schon im April des gleichen Jah-

Digitized by Google

res Krystalle, denen er den Namen Santonin (Wurmsamen hiess früher auch Semen *santonicum*) beilegte; er nahm auch bereits ihre Veränderung im Sonnenlichte wahr. Ohne um diese Entdeckung zu wissen, erhielt AUGUST ALMS, Cand. pharm., in Penzlin, Mecklenburg-Schwerin, im Sommer desselben Jahres gleichfalls Krystalle des Santonins und hob den bittern Geschmack seiner alcoholischen Lösung hervor. Apotheker OBERDÖRFFER in Hamburg bemerkte, ebenfalls 1830, die lösende Wirkung der Alkalien auf das Santonin, dessen Säurenatur 1835 durch HERMANN TROMMSDORFF behauptet und 1873 durch HESSE erwiesen wurde, insofern letzterer zeigte, dass es durch Aufnahme von OH^2 zur Säure wird.

§ 55. SANTONINSAURES NATRIUM.
NATRIUM SANTONINICUM.

Bildung. Die Auflösung des Santonins in Kali oder Natron erfolgt unter Eintritt von OH^2; bei Übersättigung der Flüssigkeit mit Salzsäure scheidet sich *Santoninsäure* $C^{15}H^{20}O^4$ aus und kann durch Aether aufgenommen werden. Man erhält nach dem Verdunsten des Aethers und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Alcohol lichtbeständige, Lakmus röthende, in Wasser wenig lösliche Krystalle, welche bei 120° Wasser abgeben und Santonin zurücklassen.

Santoninsäure, welche man nach ihrer Abscheidung nicht sofort mit Aether ausschüttelt, geht sehr rasch wieder in Santonin über, besonders in Berührung mit Mineralsäuren. Zweckmässiger erhält man sie, indem man santoninsaures Natrium in Wasser löst und mit Bleizuckerlösung fällt. Das krystallinische Bleisalz wird mit kaltem Wasser vollkommen gewaschen, getrocknet, mit Aether zerrieben und unter Aether durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Bei genügender Menge Aether bleibt die Santoninsäure gelöst und krystallisirt bei langsamer Verdunstung in Formen des rhombischen Systems heraus.

Das Santonin ist das Anhydrid der Santoninsäure; mit alcoholischem Kali oder Natron färben sich beide, die Säure allerdings mehr gelb als roth. Bei der Digestion von wässerigen ätzenden Alkalien mit Santonin oder von dessen weingeistiger Lösung mit alkalischen Carbonaten entsteht Santoninsäure-Salz; wenn aber Alkalien anhaltend einwirken, so wird OH^2

Digitized by Google

vom Santonin kräftiger gebunden. Wird z. B. Santonin einige Stunden mit Natronlauge gekocht und die Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt, so erhält man *Santonsäure* von derselben Zusammensetzung wie die Santoninsäure. Sie kann aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden und ist selbst bei 160° unveränderlich, nicht wieder in Santonin übergehend und in alcoholischem Kali ohne Färbung löslich. Mit Essigsäure-Anhydrid liefert die Santonsäure die Verbindung $C^{15} H^{19} (C^2 H^3 O) O^4$.

Santonsäure bildet sich auch, wenn Santonin vorsichtig sublimirt, die amorphe Masse in Alcohol gelöst und in Wasser gegossen wird. Die hierbei auftretenden Öltropfen krystallisiren nach einigen Tagen zu Santonsäure, nicht Santoninsäure. Die Flüssigkeit enthält gleichzeitig etwas Ameisensäure.

Lässt man Natriumamalgam auf Natriumsantonat einwirken, so entsteht *Hydrosantonsäure* $C^{15} H^{22} O^4$.

Darstellung. 5 Th. Santonin werden mit 4 Th. fein zerriebenem Natriumcarbonat (Soda), 60 Theilen Weingeist von 0,83 spec. Gew. und 20 Wasser einen Tag lang oder so lange gekocht, bis die anfangs abwechselnd schön rothe oder gelbe Flüssigkeit sich wieder entfärbt und eine Probe derselben nach dem Verdunsten des Weingeistes durch Zusatz von viel Wasser nicht getrübt wird. Nach dem Filtriren liefert die Auflösung beim Erkalten, nöthigenfalls weiter concentrirt, Krystalle des Santoninsäuresalzes. Man überzeugt sich durch Kochen des übrig gebliebenen Natriumcarbonates mit etwas absolutem Alcohol, dass demselben kein Santonin mehr beigemengt ist.

Wenn man 5 Th. Santonin mit 3 Th. Natronlauge von 1,333 spec. Gew. und 5 Wasser bei 75° digerirt, so entsteht ebenfalls santoninsaures Natrium, zugleich aber auch leicht etwas Santonsäure-Salz.

Zusammensetzung.

bei 100° getrocknet		aus Wasser krystallisirt		
15 C	180			
19 H	19			
4 O	64	$2\,C^{15}H^{19}O^4Na$	572	81,95
Na	23	$7\,OH^2$	126	18,05
$C^{15}H^{19}O^4Na$	286	$(C^{15}H^{19}O^4Na)^2 + 7\,OH^2$	698	100,00

Eigenschaften. Das officinelle Salz $2\,(C^{15} H^{19} O^4 Na) + 7\,O H^2$ bildet grosse Krystalle des rhombischen Systems, welche durch das Licht nicht verändert werden. Sie lösen sich in

Digitized by Google

3 Th. kaltem und $^1/_2$ Th. kochendem Wasser zu einer schwach alkalisch reagirenden, ziemlich bitter, nachträglich fast süss schmeckenden Flüssigkeit. Die Krystalle lösen sich auch in 12 Th. Weingeist von $0{,}834$ · spec. Gew.; beim Erwärmen mit Kali färbt sich diese Auflösung nicht roth. Aus der concentrirten warmen wässerigen Lösung wird durch Weingeist das Salz $C^{15} H^{19} O^4 Na + 2 O H^2$ gefällt, ebenso durch Aether aus einer weingeistigen Lösung des gewöhnlichen Salzes.

Das Krystallwasser des santoninsauren Natriums entweicht bei 100° vollständig, und in trockener Luft verwittert das Salz an der Oberfläche. Bei 100° getrocknet zieht es an der Luft das Wasser wieder langsam an.

Die wässerige und alcoholische Auflösung des santoninsauren Natriums drehen die Polarisationsebene gleich viel, aber schwach nach links; weit stärker dreht letztere Lösung, wenn sie angesäuert wird, weil Santonin sowohl als Santoninsäure bedeutend stärkeres Rotationsvermögen besitzen.

Am Lichte verändert sich das santoninsaure Natrium nur äusserst langsam; entwässertes Salz färbt sich bei 132° gelb, bei 142° unter Schmelzung schön roth, doch löst es sich dann in Wasser ohne Färbung und die Lösung hinterlässt beim Eindampfen wieder santoninsaures Natrium.

Die entsprechenden Salze des Ammoniums und Kaliums krystallisiren nicht, wohl aber das Quecksilberoxydulsalz.

Prüfung. Die Bestimmung des Wassergehaltes gewährt schon einen Anhaltspunkt in Betreff der richtigen Beschaffenheit des santoninsauren Natriums. Löst man es in gleich viel warmem Wasser und fällt durch verdünnte Salpetersäure die Santoninsäure aus, so verwandelt sie sich auf dem Filtrum in Santonin, welches $70{,}48$ pC des mit 7 $O H^2$ krystallisirten Salzes beträgt und nach § 54 weiter zu untersuchen ist. Die ablaufende Flüssigkeit darf weder Salzsäure noch Schwefelsäure enthalten.

Geschichte. Santoninsaures Natrium ist schon 1847 durch HELDT dargestellt worden, fand jedoch erst seit 1854 medicinische Verwendung,

Digitized by Google

VIII. FETT. SEIFE. WACHS.

§. 56. FETTE.

Die Fette sind neutrale Glycerylester gewisser Säuren, welche eben deswegen als Fettsäuren im weitesten Sinne zusammengefasst werden. Das Glycerin $C^3H^5(OH)^3$ besitzt drei alcoholische Hydroxylgruppen, deren Wasserstoff in den Fetten durch Säurereste vertreten ist. Immer sind alle drei Wasserstoffatome ausgetauscht, und zwar stets durch den Rest einer und derselben Fettsäure. Es ist kein Fall bekannt, wo es anders wäre. Dagegen scheint in der Natur niemals ein Ester allein vorzukommen. Von dem Japantalg (Japanwachs, siehe hiernach) wird zwar angenommen, es bestehe nur aus Palmitinester $C^3H^5(O.C^{16}H^{31}O)^3$; leicht möglich, dass genauere Prüfung daneben noch andere Ester kennen lehren würde, so gut wie im Ricinusöl, welches auch neben dem Ricinölester nur geringe Mengen anderer Ester enthält.

Die Fettsäuren gehören hauptsächlich vier verschiedenen Reihen an. In den flüssigen Pflanzenfetten ist der Ester der *Oelsäure* oder Oleïnsäure vorhanden, deren Zusammensetzung der allgemeinen Formel $C^nH^{2n-2}O^2$ entspricht. Dieser Reihe der Ölsäure gehören auch Säuren an, welche nicht aus Fetten gewonnen werden können. Der Formel $C^nH^{2n}O^2$ entspricht die Zusammensetzung der *Fettsäuren* im engern Sinne; darunter hauptsächlich Palmitinsäure, Stearinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, auch wohl Caprinsäure, Caprylsäure und Capronsäure, deren Glycerylester in den Fetten am meisten verbreitet sind. Drittens entspricht die *Leinölsäure* der allgemeinen Formel $C^nH^{2n-6}O^2$ und viertens endlich die nur im Ricinusöle vorkommende *Ricinölsäure* der Formel $C^nH^{2n-2}O^3$.

Alle diese Ester sind farblos, manche nehmen aber aus dem Gewebe der Pflanze oder des Thieres geringe Mengen anderer oft gefärbter Stoffe auf. So sind manche Öle aus dem Pflanzenreiche durch Chlorophyll grün oder gelblich, der Fischthran durch nicht näher gekannte Stoffe braun gefärbt. Ein nicht seltener, obwohl in nur sehr geringer Menge darin aufgelöster Begleiter der Öle ist das *Cholesterin* $C^{26}H^{44}O + OH^2$, dessen farblose Krystalle bei 145° schmelzen. Es kommt reichlicher in der Galle, im Blut, im Eigelb, im Wollfett, in Erbsen, Mais u. s. w. vor.

Digitized by Google

Wenn man ein cholesterinhaltiges Öl verseift und die Seife eintrocknet, so kann das Cholesterin, welches durch Aetzlauge nicht verändert wird, vermittelst Chloroform aus der Seife aufgenommen werden; auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure färbt sich das cholesterinhaltige Chloroform carminroth.

Vorkommen. Hauptquelle für Pflanzenfette sind die Samen der verschiedensten Pflanzen; nicht selten beträgt deren Menge die Hälfte des Gewichtes der Samen. Olivenöl, Palmöl, Japantalg hingegen werden aus dem Fruchtfleische gewonnen. Im Thierreiche sind die Lebern der Dorsche und Stockfische hauptsächlich reich an Öl und ganz gewaltige Fettablagerungen bieten z. B. die Wale dar.

Darstellung. Vermittelst der Presse erhält man nicht ohne weiteres die ganze Menge des Fettes, namentlich nicht, wenn dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur fest ist. Man nimmt alsdann erwärmte Pressplatten zu Hülfe, rührt die Rückstände von der ersten Pressung mit heissem Wasser an oder kocht das ölgebende Material geradezu mit Wasser aus, schöpft das Fett ab und unterwirft die breiige Masse nochmals der Presse. Da die in der Natur vorkommenden Fette Gemenge mehrerer Ester sind, so hängen die Eigenschaften der verschiedenen Fettsorten wesentlich von dem Verfahren bei ihrer Gewinnung ab. Die erste Anwendung der Presse in der Kälte wird den flüssigen Antheil des Fettes vorzugsweise und unverändert liefern; tritt Erwärmung ein, so werden feste Antheile gewonnen, welche schon nicht mehr genau die ursprünglichen Eigenschaften darbieten. Noch tiefern Veränderungen ist das Fett ausgesetzt, wenn es mit siedendem Wasser behandelt wird; leicht tritt schon ein Beginn der Spaltung ein, wodurch die Fettsäuren in Freiheit gesetzt werden. Besonders wenn hierbei auch jene niedrigern Glieder der Fettsäurereihe auftreten, welche mit Geruch ausgestattet sind, werden so veränderte Fette als *ranzig* bezeichnet.

Ausserdem bringt jenes Auskochen auch die ansehnlichsten Mengen anderer Stoffe in das Fett, färbt dasselbe und ertheilt ihm auch wohl Geruch und Geschmack, die ihm eigentlich nicht oder in geringem Grade zukommen.

Die Gesammtmenge des Fettes kann dem gehörig zerkleinerten Material vermittelst Schwefelkohlenstoff entzogen werden. Aus dem Öle wird der letztere vermittelst Wasserdampf abdestillirt und ebenso der entfettete Rückstand von Schwefelkohlenstoff befreit. Bei diesem noch nicht allgemeiner verbreiteten Verfahren kommt sehr viel darauf an, das ölgebende

Digitized by Google

Material zuvor möglichst aufzulockern und fest in die Extractionsgefässe einzufüllen, aber doch nicht allzu dicht aufzuschichten, sonst würde es zuletzt für den Wasserdampf unzugänglich sein.

Bei quantitativen Bestimmungen des Fettgehaltes, wobei gleichfalls eine möglichst völlige Zerreissung der zu untersuchenden Stoffe nöthig ist, bedient man sich am besten des Aethers oder eines bei derselben Temperatur siedenden Petroleumäthers.

Eigenschaften. Die reinen Fette sind farblos. Laurostearin, der neutrale Ester der Laurinsäure, schmilzt bei 44°, die entsprechenden Verbindungen der zehn Glieder der Fettsäurereihe von geringerem Kohlenstoffgehalte, nämlich die Glycerylester der Ameisensäure bis Caprinsäure, sind mindestens bei Sommertemperatur, so weit bekannt, flüssig, die Ester der Säuren, welche höher in der Reihe stehen als die Laurinsäure, hingegen fest. Jene flüssigen Ester sind zwar für einzelne Fette, z. B. ganz besonders für die Butter, bezeichnend, in der Regel kommen sie jedoch nur in untergeordneten Mengen vor, so dass man als vorzugsweise verbreitete fettbildende Säuren einerseits die festen Säuren: Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, andererseits Oleïnsäure und Leinölsäure, welche bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind, hervorheben kann. Die Consistenz eines Fettes hängt daher von dem Verhältnisse ab, in welchem die einzelnen Ester gemischt sind; dieses Verhältniss ist kein ganz feststehendes, so dass Schmelzpunkt und Erstarrungspunct eines und desselben Fettes je nach den Lebensbedingungen der betreffenden Pflanzen oder Thiere wechseln.

Alle Fette, die man in fester Form beobachtet hat, sind krystallisirbar, ebenso die Fettsäuren.

Das specifische Gewicht der Fette ist niedriger, als das des Wassers, doch scheinen wenigstens einige der neutralen Glycerylester der untern Glieder der eigentlichen Fettsäurereihe etwas schwerer zu sein. Von den Durchschnittszahlen $0{,}_{92}$ bis $0{,}_{93}$, zwischen welche das specifische Gewicht der meisten Öle bei 0° fällt, entfernen sich erheblich das feinste Mandelöl ($0{,}_{950}$) und das Ricinusöl ($0{,}_{963}$).

Die Fette, wenigstens die den eben hervorgehobenen sechs Säuren entsprechenden, sind geruchlos, aber manche flüssige Fette besitzen einen bestimmten Geruch. Die zehn niedrigsten Glieder der Fettsäurereihe bis einschliesslich der Caprinsäure sind mit Geruch ausgestattet; es ist zu vermuthen, dass auch ihren neutralen Glycerylestern ein Geruch nicht ganz abgeht.

Diese *riechenden* Säuren stehen auch dadurch in einem gewissen Gegensatze zu den kohlenstoffreichern Säuren, dass

Digitized by Google

sie viel leichter destillirbar sind, daher gewöhnlich als im engern Sinne *flüchtige Fettsäuren* bezeichnet werden. Möglich, dass auch ihre Glycerylester, welche noch wenig gekannt sind, sich ohne Zersetzung destilliren lassen. Bei den eigentlichen Fetten hingegen ist dieses nicht möglich, sie zerfallen in Säure, Acroleïn und zahlreiche andere Producte, wenn man sie stark erhitzt.

Die Fette röthen das Lakmuspapier nicht, sofern sie nicht ranzig geworden sind, wozu die Ester der riechenden Säuren besonders zu neigen scheinen.

Die Fette und Fettsäuren sind nicht mischbar mit Wasser und wässerigen Flüssigkeiten, wohl aber löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzin, Aether, Chloroform, weniger in absolutem Alcohol und in der Kälte fast gar nicht in Weingeist von $0{,}830$ sp. G.; eine Ausnahme zeigt jedoch in dieser Hinsicht das Ricinusöl.

Die fetten Öle nehmen langsam Sauerstoff auf und verdicken sich allmählich, indem die meisten sich in steife schmierige Massen verwandeln, andere zu einem elastischen Firniss eintrocknen. Schon von vornherein sind einzelne Öle durch geringe Beweglichkeit auffallend, wie z. B. das Ricinusöl, andere dagegen, z. B. das Mandelöl, sehr dünnflüssig. Es fehlt noch an genauerer Kenntniss über die Vorgänge bei der langsamen Oxydation der Öle, wobei sich trotz der Abgabe von Kohlensäure eine Gewichtszunahme herausstellt. Olivenöl, welches monatelang dem Sonnenlichte dargeboten wird, zeigt sich nicht mehr fähig, durch den Einfluss von salpetriger Säure Elaïdin zu liefern.

Geschichte. Der Vorgang der Verseifung wurde von 1811 an durch CHEVREUL aufgeklärt; 1816 stellte er fest, dass die Fette hierbei ausser dem schon bekannten Glycerin feste Säure „acide margarique“ und flüssige Säure „acide oléique“ liefern. 1817 unterschied er die Delphinsäure (Baldriansäure) als flüchtige Fettsäure. 1823 fasste CHEVREUL seine Arbeiten zusammen als „Recherches sur les corps gras d'origine animale“. Zur weitern Kenntniss der Fette trugen dann namentlich HEINTZ (1851 bis 1855) und BERTHELOT (1853 bis 1855) viel bei.

§ 57. MANDELÖL. — OLEUM AMYGDALARUM.

Aus den Kernen (Cotyledonen) der süssen Mandeln gewinnt man durch die Presse gegen 50 pC; durch Auskochen mit Aether oder Petroleumäther (§ 24) erhält man bis 55 pC. Öl. Bittere Mandeln geben im grossen nicht über 44 pC eines

Digitized by Google

Öles, das mit demjenigen der süssen Mandeln übereinstimmt. Das Öl der Aprikosenkerne und Pfirsichkerne ist nicht wesentlich abweichend und kommt auch unter dem Namen Mandelöl im Handel vor.

Das Mandelöl ist dünnflüssig und verdickt sich erst bei einer Kälte von — 10° bis — 20°, wobei aber doch noch der weitaus grösste Theil flüssig bleibt. Das specifische Gewicht beträgt $0{,}914$ bei 22°. Frisches Mandelöl wird bei kurzem Schütteln mit gleich viel Salpetersäure von $1{,}18$ spec. Gew. selbst bei 60° nicht gefärbt; altes Mandelöl so wie das Öl der Aprikosen und Pfirsiche wird dabei roth.

Reibt man 1 Th. Salpetersäure mit 3 Th. Amylum und 10 Th. Mandelöl zusammen und erwärmt die Mischung schwach im Wasserbade, so liefert sie nach 2 Tagen eine halbfeste, wenig gefärbte Masse von *Elaïdin*.

Das Mandelöl besteht fast ganz aus *Oleïn (Trioleïn)* $C^3 H^5 (C^{18} H^{33} O^2)^3$, dem neutralen Glycerinester der Elaïnsäure, Oleïnsäure oder Ölsäure $C^{18} H^{34} O^2$. Dieser Ester ist noch nicht in feste Form gebracht worden; er lässt sich im luftleeren Raum destilliren. Die meisten der bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Fette scheinen dieses Oleïn zu enthalten und selbst aus dem Talge verschiedensten Ursprunges lässt sich ein allerdings oft geringer flüssig bleibender Antheil abpressen oder ausziehen, welcher der Hauptsache nach Oleïn ist. Jedoch ist der Hauptbestandtheil des Leinöles, Mohnöles und vermuthlich noch anderer Öle, der Ester einer andern Säure, der Linoleïnsäure (vergl. bei Leinöl).

Nur ein sehr geringer Antheil des Mandelöles ist aus Estern der gewöhnlichen Fettsäuren $C^n H^{2n} O^2$ gebildet; mit Bestimmtheit sind dieselben noch nicht erkannt. Das Mandelöl eignet sich daher am besten zur Gewinnung reiner Ölsäure, zu welchem Zwecke man es verseift, aus der Seife vermittelst verdünnter Salzsäure die Ölsäure abscheidet und sie mit frisch gefälltem Bleihydroxyd digerirt. Das trockene Bleisalz unterscheidet sich von den entsprechenden Salzen der Fettsäuren $C^n H^{2n} O^2$ durch seine Löslichkeit in kaltem Aether. Wird die ätherische Lösung mit Schwefelwasserstoff oder Salzsäure zerlegt, so erhält man Ölsäure; durch Umkrystallisiren ihres Baryumsalzes wird sie weiter gereinigt.

Vollkommen rein stellt die Ölsäure in der Kälte weisse Nadeln dar, welche bei 14° schmelzen und etwas über 0° wieder erstarren; sie röthen mit Weingeist befeuchtetes Lakmuspapier nicht. Die Säure zieht begierig Sauerstoff an, färbt sich, reagirt sauer und verliert die Fähigkeit zu krystallisiren, so dass sie selbst tief unter 0° nicht mehr erstarrt. Nur wenig

Digitized by Google

über 100° erwärmt, bräunt sich die Ölsäure stark und liefert in höherer Temperatur unter andern Produkten auch *Fettsäure (Sebacinsäure)* $C^{10}H^{18}O^4 = C^8H^{16}(COOH)^2$, deren in kochendem Wasser lösliche Krystalle erst bei 126° schmelzen. Mit Kali geschmolzen zerfällt die Ölsäure in Wasserstoff, Essigsäure und Palmitinsäure

$$C^{18}H^{34}O^2 \cdot 2KOH = 2H \cdot C^2H^3KO^2 \cdot C^{16}H^{31}KO^2$$

Die Ölsäure gehört in die Reihe einbasischer, nach der Formel $C^nH^{2n-2}O^2$ zusammengesetzter Säuren, von denen folgende genauer untersucht sind:

1) Acrylsäure . . . $C^3H^4O^2$ vergl. bei Glycerin,
2) Crotonsäure . . . $C^4H^6O^2$ vergl. Crotonöl,
3) Angelicasäure . . $C^5H^8O^2$ vergl. § 67
4) Pyroterebinsäure . $C^6H^{10}O^2$ durch Destillation der TerebinsäureC^{7}H^{10}O^4, welche aus Terpenthinöl vermittelst Salpetersäure erhalten wird,
5) Cimicinsäure . . . $C^{15}H^{28}O^2$ in der von Blattwanzen, *Rhaphigaster*, ausgespritzten Flüssigkeit.
6) Hypogaeasäure . . $C^{16}H^{30}O^2$ im Fette der Erdnuss *Arachis hypogaea*, und im Walratöle,
7) Ölsäure . . . . $C^{18}H^{34}O^2$
8) Döglingsäure . . $C^{19}H^{36}O^2$ im Thrane des Döglingwales, *Balaena rostrata*
9) Erucasäure . . . $C^{22}H^{42}O^2$ im Öle des schwarzen und weissen Senfs und der Traubenkerne.

Durch Schütteln von allmälig zuzusetzendem Brom mit kalt gehaltener Ölsäure erhält man das flüssig bleibende Ölsäuredibromid, welches sich mit wässerigem Kali ohne weiteres verbindet, aber mit alcoholischem Kali Monobromölsäuresalz liefert:

$$\underset{\text{Ölsäuredibromid}}{C^{18}H^{34}Br^2O^2} \cdot 2KOH = KBr \cdot 2OH^2 \cdot \underset{\text{Monobromölsaures Kalium}}{C^{18}H^{32}BrO^2K}$$

Wird Monobromölsäure (oder auch das Dibromid) längere

Digitized by Google

Zeit mit alcoholischem Kali auf 100° erhitzt, so entsteht Stearolsäuresalz:

$$C^{18}H^{33}BrO^2 \cdot 2KOH = KBr \cdot 2OH^2 \cdot C^{18}H^{31}O^2K$$

Monobromölsäure — Stearolsaures Kalium

Die *Stearolsäure* $C^{18}H^{32}O^2$ krystallisirt sehr gut, schmilzt bei 48° und lässt sich bei 260° destilliren. In ähnlicher Weise kann aus Erucasäure die Behenolsäure $C^{22}H^{40}O^2$ erhalten werden.

Nach kurzer Berührung mit salpetriger Säure NO^2H oder Untersalpetersäure N^2O^4 verwandelt sich das Oleïn ohne Veränderung seiner Zusammensetzung in krystallinisches bei 34° schmelzendes *Elaïdin*, welches durch Verseifung in Glycerin und Elaïdinsäure zerlegt wird. Der letztern kommt die Zusammensetzung der Ölsäure zu, aber sie krystallisirt leicht, schmilzt bei 44°, lässt sich fast ohne Zersetzung destilliren und reagirt in alcoholischer Lösung stark sauer. Elaïdinsäure kann wie die Ölsäure in Stearolsäure übergeführt werden.

Bei der fabrikmässigen Darstellung der Stearinsäure zur Anfertigung von Stearinlichtern wird als Nebenprodukt *rohe Ölsäure* erhalten. Das Fett, meist thierischer Talg oder Palmöl, wird mit Kalk verseift, die Seife mittelst verdünnter Schwefelsäure zersetzt und eine aufschwimmende Schicht von Stearinsäure und Ölsäure erhalten, welche in der Kälte so fest wird, dass sich die Ölsäure abpressen lässt. Die nebenbei entstandenen braunen Verunreinigungen gehen in die Ölsäure über, welche auch ihrerseits durch Oxydation sehr rasch dunkler gefärbt wird, was jedoch ihre Brauchbarkeit z. B. zur Bereitung von Heftpflaster nicht beeinträchtigt.

Obschon das Oleïn so leicht in Elaïdin übergeführt und daraus die feste Elaïdinsäure gewonnen werden kann, ist letztere noch nicht zur Darstellung von Seife oder von Kerzen benutzt worden.

§ 58. OLIVENÖL. — OLEUM OLIVARUM.

Die Beeren des Ölbaumes *Olea europaea* L. sind anfangs reich an Mannit und arm an fettem Öle. Bei der Reife hingegen beträgt das Öl bis über $^1/_3$ des Gewichtes der ganzen getrockneten Früchte, während der Mannit nunmehr fehlt. Der dickschalige Steinkern der Olive schliesst nur einen sehr kleinen Keim ein; das darin enthaltene Öl beträgt weniger als 1 pC der Frucht und kommt daher nicht in Betracht, selbst wenn es vollständig mit ausgepresst würde.

Digitized by Google

In den Mittelmeerländern beginnt die Reife der Oliven im November, die Früchte werden im Laufe des Winters auf Mühlsteinen zerquetscht, mässig stark ausgepresst und liefern so feinstes, vorzugsweise geniessbares Öl, Jungfernöl. Wenn die Presskuchen mit heissem Wasser angerührt und nochmals gepresst werden, so lässt sich ein weniger feines, etwas mehr gefärbtes, obwohl immer noch als Speiseöl verwendbares Produkt abschöpfen. Schlechtere Früchte oder Rückstände, welche bei langem Liegen in starke Gärung gerathen sind, geben unangenehm riechendes grünes oder bräunliches Öl (Huile fermentée) und noch geringere Sorten (Huile d'enfer, huile tournante; olio lavato) werden mit Wasser aus Pressrückständen ausgekocht. Zum innerlichen Gebrauche dienen nur die feinen Öle, während sich selbst die geringsten Sorten noch sehr wohl zu technischen Zwecken eignen. Die Darstellung des Olivenöles wird überall nur in kleinen Mühlen von einfachster Einrichtung vorgenommen, wo eben Wasser zur Hand ist, um den Reibstein in Bewegung zu setzen.

Frisches feinstes Olivenöl, Provenceröl, ist gelblich mit einem Stich in grünlich, von eigenthümlichem, angenehmem obgleich nur schwachem Geruche. Das Öl der ausgesuchtesten Früchte, unmittelbar nach dem Auspressen gekostet, zeigt einen deutlichen, obwohl schwachen kratzenden Geschmack, welcher sich mit der Zeit mehr entwickelt. Die Ausscheidung flockig-krystallinischen Palmitins beginnt mitunter schon bei 10° und nimmt nach dem Gefrierpunkt hin so zu, dass das Öl erstarrt. Die geringern Sorten verdicken sich früher und vollständiger und pflegen stark ranzig zu sein. Das specifische Gewicht ist bei dem feinen Öle am niedrigsten, nämlich $0{,}916$ bei 17°.

Die feinen Sorten Olivenöl bestehen vorwiegend aus Olein, begleitet hauptsächlich von Palmitin. Daneben kommt auch *Arachin*, der Glycerinester der Arachinsäure $C^{20}H^{40}O^2$, vor. Stearin scheint dem Olivenöle zu fehlen. In den geringern Sorten sind Palmitin und Arachin reichlicher vorhanden. Die grünliche Farbe verdankt das Olivenöl einer Spur Chlorophyll, welches im Fruchtfleische vorhanden ist; durch wiederholtes Schütteln mit geringen Mengen Eisessig kann dem Öle etwas Cholesterin (§ 56) entzogen werden.

Prüfung. Bei den feinen Sorten wird der Geschmack und Geruch einen erheblichen Zusatz von andern Ölen verrathen. Bleibt derselbe geringer, so kann das Verhalten zu einer abgekühlten Mischung von gleich viel concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure noch Aufschluss gewähren. 1 Theil feinen Olivenöles mit 1 Theil Schwefelkohlenstoff verdünnt und mit

Digitized by Google

2 Theilen des Säuregemisches einen Augenblick geschüttelt, zeigt sich in der Ruhe kaum verändert, während manche andere Öle eine grüne oder rothe Zone darbieten. Die Elaïdinprobe (§ 57) ist nicht geeignet, geringere Beimengung trocknender Öle zu verrathen. Es gibt überhaupt kein Mittel, mit Sicherheit etwa 10 bis 5 pC fremden Fettes in Olivenöl nachzuweisen, namentlich nicht in den geringern Sorten; am gerathensten ist es, ein anerkannt gutes Öl mit einem Muster der zu prüfenden Waare zu vergleichen.

Die jährlich in Italien und Südfrankreich erzeugte Menge Olivenöl pflegt im Durchschnitte einen Werth von über 160 Millionen Mark zu erreichen; es gibt aber sehr viele Fehljahre. Unzweifelhaft finden Zusätze von Sesamöl, Baumwollsamenöl, Erdnussöl und andern Samenölen in grossem Umfange statt.

Geschichte. Das Olivenöl ist eines der am frühesten gebrauchten Fette des Pflanzenreiches; auf dem Weltmarkte kommen ihm wohl nur die ausschliesslich zu technischen Zwecken dienenden Palmöle, dann Erdnussöl und Sesamöl an Bedeutung gleich.

§ 59.
SCHWEINESCHMALZ. — ADEPS SUILLUS.

Zum pharmaceutischen Gebrauche dient das in den innern Theilen des Schweines, vorzüglich im Netze (omentum), an den Rippen und den Nieren abgelagerte Fett, welches etwas consistenter ist, als dasjenige der unmittelbar unter der Haut liegenden Speckschicht. Das zerkleinerte Fettgewebe (die Fliessen) wird mit Wasser durchgeknetet, in gelinder Wärme geschmolzen, vom Gewebe durch Coliren getrennt und während des Erkaltens so weit gerührt, dass eine Trennung in einen flüssig bleibenden Antheil (Olein) und festes Fett nach völligem Erkalten nicht mehr eintritt. In Cincinnati, dem Centralpunkte der grossartigsten Schweinezucht, wird im Gegentheil der flüssige Antheil, Lard-oil, mehr als die Hälfte betragend, von dem festen Fette, Lard, gesondert und beide für sich in den Handel gebracht.

In angedeuteter Weise sorgfältig dargestelltes Schmalz ist ein ziemlich haltbares Fett ohne besondern Geruch und Geschmack, etwas unter 30° schmelzend. Es besteht aus Palmitin, Stearin und Olein in sehr wechselnden Verhältnissen; das Fett eines und desselben Thieres ist nicht nur je nach den Körpertheilen, sondern auch je nach der Jahreszeit verschieden. Specifisches Gewicht bei 15° durchschnittlich = $0{,}938$.

Wenn Stückchen von Benzoëharz mit dem Schmalze digerirt werden, so wird dessen Haltbarkeit wesentlich erhöht; in

Digitized by Google

ähnlicher Weise verdankt wohl auch das Cacaofett seine geringe Neigung zum Ranzigwerden dem ihm anhaftenden Aroma.

Prüfung. Schon der Preisverhältnisse wegen eignen sich wenige Fette als Zusatz zum Schweineschmalz; Stearinsäure oder Harz würden beim Schütteln des geschmolzenen Fettes mit heissem Weingeist in denselben übergehen und nach dem Erkalten gelöst bleiben. Lakmuspapier würde durch diese Flüsssigkeit geröthet werden und Wasser darin eine Trübung hervorrufen.

TALG. — SEBUM.

Das namentlich in der Bauchhöhle des Schafes und des Rindes vorkommende Fett, *Unschlitt* oder Hammelstalg und Ochsentalg, wird durch Ausschmelzen von dem Zellgewebe getrennt und bei fabrikmässiger Arbeit durch Zusatz von 1 pC Schwefelsäure, die man mit Wasser verdünnt, eine vollständigere Zerstörung der Gewebereste erreicht. Je besser diese Reinigung durchgeführt wird, desto grösser ist die Haltbarkeit des Talges. Er besteht in wechselnden Verhältnissen aus Palmitin, Stearin, geringen Mengen von Glycerylestern der riechenden Fettsäuren, Oleïn und dem Ester einer zweiten flüssigen Fettsäure, welche möglicherweise auch der Ölsäurereihe angehört. Das Baryumsalz dieser noch nicht genauer erkannten Säure wird von Aether leichter gelöst als ölsaures Baryum. Im Fette der Ochsen scheint Palmitin vorzuherrschen, im Hammelstalg das Stearin, doch werden diese Mischungsverhältnisse durch die Ernährungsweise der Thiere sehr beeinflusst. Zum pharmaceutischen Gebrauche eignet sich am besten der Talg von ungefähr 47° Schmelzpunkt; derselbe pflegt beim Rindstalg etwas tiefer zu liegen, als bei dem des Schafes. Der Talg darf nicht ranzig sein, mit Weingeist befeuchtetes Lakmuspapier nicht röthen und soll sich bei gewöhnlicher Temperatur, zwar langsam, im doppelten Gewichte Petroleumbenzin zu einer klaren Flüssigkeit auflösen, aus welcher beim Stehen in verschlossenem Gefässe bald Stearin und Palmitin anzuschiessen beginnt.

§ 60. CACAOTALG. — OLEUM CACAO.

Die Cotyledonen der Cacaosamen enthalten gegen die Hälfte ihres Gewichtes eines durchschnittlich bei 30° schmelzenden Fettes, welches aus den entschälten in der Wärme zerriebenen Samen warm gepresst und durch Filtration gereinigt wird. Es ist nicht völlig rein weiss, besitzt den Geruch und in geringem Grade auch den Geschmack des Cacaos. Unter dem Ham-

Digitized by Google

mer springt es bei 10 bis 15°; in Wasser, dessen specifisches Gewicht durch Weingeistzusatz auf $0{,}932$ gebracht worden, sinkt bei 20° das Cacaofett zum Theil unter, zum grössern Theil aber bleibt es darin schwebend, nachdem die Luftblasen beseitigt sind. 5 Th. desselben werden von 100 Th. siedenden absoluten Alcohols gelöst; nach dem Erkalten hält letzterer nur noch 1 Theil zurück. 2 Theile Petroleumbenzin vermögen in der Kälte bei anhaltendem Schütteln 1 Th. Cacaofett aufzunehmen, aber beim Stehen krystallisirt dasselbe bald wieder grossentheils heraus. Die Cacaobutter ist haltbarer, als viele andere Fette, was wohl damit zusammenhängt, dass sie frei von Estern der riechenden Fettsäuren ist. Sie scheint unter anderem Ester der Laurinsäure und einer Säure von sehr hohem Kohlenstoffgehalte ($C^{64}H^{128}O^2$? *„Theobromasäure“*) zu enthalten; vermuthlich kommt auch Arachin darin vor. Der in kaltem Alcohol lösliche Antheil besteht aus Oleïn.

Prüfung. Geruch und Geschmack des Cacaofettes würden durch Zusatz anderer Fette sehr bald beeinträchtigt werden; die meisten andern Talgarten machen das Cacaofett weicher und auch wohl leichter. Zusatz von Wachs würde leicht Erhöhung des Schmelzpunctes zur Folge haben. Stearinsäure geht reichlich in heissen Alcohol über und ertheilt ihm saure Reaction.

Geschichte. Die Cacaobutter ist 1695 von HOMBERG in Paris dargestellt und beschrieben und seit 1719 arzneilich gebraucht worden; zuerst, wie es scheint, in Paris.

§ 61. COCOSTALG. — OLEUM COCOIS.

Die Kerne der durch die Küstenländer der Tropen verbreiteten Cocospalme, *Cocos nucifera L.*, auch wohl der südamericanischen *Cocos butyracea L.*, werden entweder an Ort und Stelle ausgepresst oder, z. B. aus Indien unter dem Namen Copra, nach Europa verschifft und hier erst gepresst. Das Fett ist weiss, schon bei 15° weich wie Butter, bei 23° bis 30° flüssig, in frischem Zustande von schwachem angenehmen Geruche. Bei etwas längerer Aufbewahrung wird die Cocosbutter sehr leicht ranzig, so dass sie gewöhnlich freie Fettsäuren enthält.

Sie besteht vorwiegend aus *Laurostearin*, dem Glycerylester der *Laurinsäure*, begleitet von Estern der Palmitinsäure, Myristinsäure und Caprinsäure. In geringer Menge finden sich darin auch von den leichter flüchtigen riechenden Fetttsäuren Caprylsäure, bei 234° siedend, und Capronsäure (aus Cocostalg)

Digitized by Google

wenige Grade über 200° siedend. Neben diesen Gliedern der Reihe der gewöhnlichen Fettsäuren, oder vielmehr ihren Glycerinestern, kommt Oleïn im Cocosfette nicht vor; es ist, wie es scheint, hier vertreten durch die bei gewöhnlicher Temperatur schon flüssigen oder doch sehr weichen Glycerinester der drei letztgenannten Säuren, wenn nicht durch diese selbst. Capronsäure aus Cocostalg ist unter 0° noch flüssig, Caprylsäure schmilzt bei 15°, Caprinsäure bei 27°.

Unter dem Namen *Palmöl* wird nicht der Cocostalg, sondern das weiche, angenehm aromatisch riechende Fett der Frucht und des Samenkernes von *Elaeis guineensis* JACQUIN verstanden. Es enthält neben den Glycerinestern auch freie Palmitinsäure und Ölsäure und freies Glycerin. Der gelbröthliche Farbstoff des Palmöles wird durch Erhitzung des letztern auf 200° zerstört.

Geschichte. Cocosnüsse gelangten unter dem Namen Nuces indicae schon im Mittelalter nach Europa; Cocosfettt wurde im vorigen Jahrhundert bereits in deutschen Apotheken gehalten. Die Einfuhr des Palmöles von der afrikanischen Westküste nach Europa hat 1807 begonnen und nimmt, besonders vom Niger-Delta und von Zanzibar aus, von Jahr zu Jahr grössern Umfang an. An Ort und Stelle wird vorzugsweise nur das Fruchtfleisch verarbeitet, die Kerne erst in Europa.

§ 62. JAPANTALG. — JAPANESISCHES WACHS.

Der japanische Wachsbaum, *Rhus succedanea L*, dem Vogelbeerbaume nicht unähnlich, wächst in Menge, zum Theil als Einfriedigung der Felder gezogen, an Gebirgshängen von Kiusiu, der grossen Südinsel Japans, wo er Hadschi-moki heisst. Seine harte Beere wird bei der Reife zerschlagen, das fettreiche grünliche Fruchtfleisch zerquetscht, ausgekocht und warm gepresst. Das ausgeschmolzene bläulich grüne Wachs reinigt man mit schwacher Lauge, worauf es an der Sonne gebleicht, nochmals mit Wasser umgeschmolzen und dadurch endlich pulverig erhalten wird. Zuletzt giesst man es in Gefässe oder Rahmen, um kreisrunde planconvexe, etwas gerippte Kuchen von 12 cm Durchmesser oder jetzt gewöhnlicher ziegelsteinförmige Tafeln zu gewinnen. Die Beeren liefern 14 pC Wachs und können jahrelang aufbewahrt werden. Von *Rhus chinensis* MILLER scheint in China ein gleicher Talg gewonnen zu werden.

Das Japanwachs ist hart, unter dem Hammer leicht springend, innen weiss, aussen gelblich, doch weiss bestäubt, in dünnen Splittern mit Weingeist befeuchtet unter dem Microscop deutlich krystallinisch. Es besitzt einen schwächeren, weniger

Digitized by Google

angenehmen Geruch als das Bienenwachs, schmilzt bei 52° bis 55°, erstarrt bei ruhigem Stehen sehr langsam und nimmt nur allmählich wieder die frühere Festigkeit an. Sp. G. $0_{,97}$ bis $0_{,98}$; durch Aetzlauge wird es schon im Wasserbade vollständig und rasch verseift und selbst durch gesättigte Sodalösung oder Boraxlösung, womit man es während einiger Stunden im Wasserbade unter Umrühren erwärmt, schon in eine gallertartige Masse verwandelt, welche an Wasser ziemlich viel Seife abgibt. Wenn man die Gallerte mit warmem Wasser verdünnt und nach dem Erkalten auf das Filtrum bringt, so trübt sich das Filtrat auf Zusatz von Säuren sehr stark.

Das Japanwachs ist richtiger als Talg zu bezeichnen, da es aus Palmitin-Glycerinester, Tripalmitin $C^3 H^5 (C^{16} H^{31} O^2)^3$ besteht. Künstlich dargestelltes Tripalmitin schmolz bei 60° und erstarrte wieder bei 45°.

Der Japantalg war schon zu SLOANE's Zeit, Anfangs des XVII. Jahrhunderts, in England bekannt, wird aber dort erst seit 1859, allerdings jetzt in grosser Menge, eingeführt.

Chinesisches Wachs, Pe-la, wird durch die Thätigkeit des *Coccus Pe-la* WESTWOOD abgesondert; man hängt die Eier dieser Schildlaus, welche z. B. in Yünnan, der Südprovinz Chinas, einen bedeutenden Handelsartikel bilden, an die jungen Triebe von *Fraxinus chinensis* ROXBURGH, welche nach dem Ausschlüpfen des Insectes bald ganz von dem schneeweissen Wachse eingehüllt werden. Es sieht dem Walrat ähnlich, schmilzt bei 82° und lässt sich durch Schmelzen mit Kali, nicht auf nassem Wege, zerlegen in Cerotinalcohol (Cerotin) $C^{27} H^{56} O$ und Cerotinsäure $C^{27} H^{54} O^2$. Glycerinester sind nicht vorhanden; der Cerotinalcohol ist einsäuerig, sein Cerotinester, welcher eben in dem Pela-Wachse vorliegt, daher $= \left.\begin{matrix} C^{27} H^{53} O \\ C^{27} H^{55} \end{matrix}\right\} O$

Cerotinalcohol und Cerotinsäure krystallisiren gut und ebenso das Ceroten $C^{27} H^{54}$, welches durch Erhitzen des erstern erhalten wird. Mit einem Gemenge von Kalk und Kali erhitzt, verwandelt sich das chinesische Wachs ganz in Cerotinsäure. Im europäischen Handel erscheint dieses Wachs nur ganz ausnahmsweise.

§ 63. LEBERTHRAN. OLEUM JECORIS ASELLI.

Unter den durch sehr grosse fette Lebern ausgezeichneten Fischen liefert hauptsächlich der *Dorsch* (Torsk in Scandinavien, Dorse englisch) den officinellen Thran. Dieser Fisch, der als *Gadus Callarias L.* zu einer eigenen Art erhoben wor-

Digitized by Google

den war, ist die jugendliche, nicht wesentlich verschiedene Form von *Gadus Morrhua L*, dem Kabliau, dessen Thran gleichwerthig ist, aber jetzt weniger gewonnen wird, wahrscheinlich, weil es sich besser lohnt, diesen bedeutend grössern Fisch getrocknet, als Stockfisch, in den Handel zu bringen.

Der Dorsch bewohnt in ungeheurer Zahl gesellschaftlich die Tiefen der nordischen Meere und besucht zur Laichzeit, wo er am fettesten ist, alle andern Fische verdrängend, die Küsten. Er erscheint im Januar und Februar bei Bergen und Aalesund in Romsdalen (63° N. Br.), im März mehr an den Lofoteninseln (67 bis 69°), in der ersten Hälfte des April hauptsächlich an den Küsten Finnmarkens, 70°. In diesen Strichen werden in jener kurzen Zeit 20 bis 40 Millionen Fische gefangen.

Centralpunct des Geschäftes ist Bergen, von wo jährlich 50 000 bis 70 000 Fässer Thran, Tonnen zu ungefähr 100 kg, verschifft werden. Hamburg führt jährlich 60 000 bis 80 000 Tonnen Fischthran ein. Eben so viel, wenn nicht mehr, beträgt die Ausfuhr von New-Foundland, wohin sich die Dorschschwärme im April nach dem Laichen wenden; doch scheint an der Bank von New-Foundland der Cabliau, Cod-fish der Engländer, Morue der Franzosen, vorzuherrschen.

Zur Gewinnung des vorzüglichsten Thranes dienen die hellen, vollen und runden Lebern, welche gut abgewaschen, zerquetscht und so frisch als möglich in doppelwandigen Gefässen vermittelst Wasserdampf auf etwa 50° erwärmt werden. Nachdem der blassgelbliche *„hellblanke“*, klare Thran abgeflossen ist, erhält man durch stufenweise Erhöhung der Temperatur, Umrühren und Pressen etwas dunklere, *braunblanke*, zuletzt trübe, dunkelbraune, übelriechende und scharf ranzige Öle. Noch geringere, fast schwarze Sorten gehen aus der Verarbeitung der dunkeln, nicht gesund entwickelten ungereinigten Lebern hervor, besonders, wenn sie nicht frisch verwendet, sondern fauliger Gährung überlassen und über freiem Feuer ausgebraten werden. Die Beschaffenheit des Thranes wird ferner auch beeinflusst durch die Herbeiziehung anderer Fische. Die Grösse der Lebern wechselt von Jahr zu Jahr so bedeutend, dass zur Gewinnung einer Tonne Thran im günstigsten Falle 250 Stück derselben hinreichen, oft aber bis 560 Stück erforderlich sind.

Der norwegische Handel bietet demgemäss 4 Sorten Fischthran dar, von denen nur die beiden ersten zu medicinischem Gebrauche genommen werden, während die übrigen, selbst die unansehnlichsten, besonders in der Sämischgerberei und der Fabrication der Schmierseifen nützliche Verwendung finden.

Digitized by Google

Der beste Thran wird durch Absitzenlassen weiter geklärt und von einem Theile seines Palmitins und Stearins durch Auskrystallisiren in der Kälte befreit. Es versteht sich, dass durch gelindes Pressen frischer gesunder Lebern auch ohne Erwärmung ein eben so guter Thran erlangt werden kann.

Eigenschaften, Zusammensetzung. Vorwiegende Bestandtheile des officinellen Thranes sind Oleïn (ungefähr 70 pC) und Palmitin (über 25 pC) nebst etwas Stearin, so dass sein specifisches Gewicht sich nicht über $0{,}926$ bei 17.° C. zu erheben und er sich bei 0° noch nicht zu trüben pflegt. In ranzig gewordenem Thrane machen sich auch flüchtige Fettsäuren, besonders Essigsäure, Buttersäure, Caprinsäure bemerklich; die entsprechenden Glycerinester betragen, namentlich in den hellgelblichen Sorten, nur Bruchtheile eines Procentes. In der bei Mandelöl angegebenen Art behandelt, geht der Thran auffallenderweise nicht in Elaïdin über.

Eine geringe Menge freier Säuren scheint auch in sorgfältig bereitetem frischem Thrane vorzukommen; er reagirt schwach sauer und tritt an weingeistiges Ammoniak, womit man ihn sorgfältig beinahe neutralisirt, vorzüglich Oleïnsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure ab.

Wird 1 Tropfen Leberthran in 20 Tr. Schwefelkohlenstoff gelöst und mit 1 Tr. concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, so färbt sich das ganze Gemisch, aber nur sehr vorübergehend schön violett, was man auf Rechnung von Gallenstoffen zu schreiben geneigt sein könnte. Dass dergleichen im Thran wirklich vorhanden sind, wie man früher allgemein glaubte, ist nicht erwiesen und namentlich gibt weder Cholesterin noch Galle (d. h. Ochsengalle) jene Färbung unter gleichen Umständen.

Im Fischthran kommen ferner, in Form einer organischen Verbindung, einige wenige Zehntausendstel Jod vor; um dasselbe nachzuweisen, muss der Thran mit Natron verseift, die Seife verkohlt und mit absolutem Alcohol ausgezogen werden, wodurch man Jodnatrium in Lösung erhält. In noch geringerer Menge enthält der Thran auch Chlor, Brom und Phosphor.

Unterwirft man den Thran bei der Verseifung gleichzeitig der Destillation, so gehen Ammoniak und Spuren von Trimethylamin über.

Gadinsäure und *Gaduin*, welche als Bestandtheile des Thranes aufgeführt werden, sind zweifelhafte Körper.

Prüfung. Geruch und Geschmack der besten Sorten des Leberthranes sind so eigenthümlich, dass schon dadurch Fälschungen sehr erschwert werden, auch sind die meisten dazu

Digitized by Google

etwa geeigneten Öle theurer als der Thran. Der Nachweis kleinerer Mengen von Leinöl oder Rüböl würde allerdings nicht mit Sicherheit zu leisten sein. Stark saurer Thran ist zu verwerfen.

Geschichte. Die Namen Asellus und Callarias kommen schon bei PLINIUS vor. Leberthran stand in den Küstenländern des Nordens vermuthlich seit sehr langer Zeit als Heilmittel, besonders gegen Rheumatismus, im Ansehen. Die wissenschaftliche Medicin scheint ihn 1782 zuerst in England beachtet zu haben. In Deutschland wurde er durch Dr. SCHENK in Siegen seit 1822 eingeführt und kam erst seit 1841 in England durch J. H. BENNETT in allgemeine Aufnahme; man gebrauchte dort zuerst nur Thran aus New-Foundland. Dr. KOPP und Apotheker HOPFER DE L'ORME, beide in Hanau, erkannten 1836 den Jodgehalt des Leberthranes.

§ 64.

MUSCATBUTTER. OLEUM MYRISTICAE s. NUCISTAE.

Die Samenkerne der *Myristica fragrans* HOUTTUYN, die sogenannten Muscatnüsse, geben durch Pressung ungefähr 28 pC Fett, welches sich bei 45° verflüssigt. Es wird auf den Bandainseln aus den bei der Ernte der Muscatnüsse abfallenden nicht verkäuflichen Kernen in einiger Menge dargestellt und in rechteckigen Tafeln, in Palmblätter oder Pisangblätter eingeschlagen, in den Handel gebracht. Diese Waare unterscheidet sich nicht von der im pharmaceutischen Laboratorium aus besten Nüssen zu gewinnenden Muscatbutter.

Sie ist rothbraun, besitzt den Geruch und Geschmack der Muscatnuss und besteht aus Glycerinestern der Myristinsäure und vermuthlich der Palmitinsäure und Ölsäure; Myristinsäure-Ester, *Myristin*, für sich bei 31° schmelzend, scheint nicht vorzuherrschen. Myristinsäure $C^{14} H^{28} O^2$, in der Muscatbutter zuerst aufgefunden, kommt auch in manchen andern Fetten vor, z. B. in Leinöl, Mohnöl, Cocostalg, in der Kuhbutter, im Walrat.

Das Aroma der Muscatbutter ist durch darin aufgelöstes ätherisches Öl (siehe bei Macisöl) bedingt, welches bis 6 pC beträgt; der braune Farbstoff löst sich zum Theil in Petroleumbenzin, besser in Weingeist. Die letztere Auflösung wird durch einen Tropfen Eisenchlorid kaum etwas dunkler braun gefärbt, durch Ammoniak nicht verändert. In der Masse des Fettes ist der Farbstoff nicht gleichmässig vertheilt, daher das gefleckte Aussehen der Muscatbutter.

Die Kerne von *Myristica fatua* HOUTT, die langen Muscatnüsse, liefern ein gleiches Fett.

Digitized by Google

Prüfung. Manche fremde Stoffe, mit denen der Muscatbutter nachgeholfen werden könnte, lassen sich durch das Microscop erkennen, bleiben beim Auflösen derselben in 4 Th. Äther oder in 2 Th. Schwefelkohlenstoff oder Benzin zurück und verrathen sich durch weingeistiges Eisenchlorid oder Ammoniak, wodurch das reine Muscatfett nicht verändert wird.

Geschichte. Muscatbutter wurde im XVII. Jahrhundert in den deutschen Apotheken dargestellt. Die Myristinsäure ist 1841 von PLAYFAIR in LIEBIG'S Laboratorium entdeckt worden.

LORBEERÖL. — OLEUM LAURI.

Die Früchte des *Laurus nobilis L* bestehen aus einer dünnen, zerbrechlichen, doch nicht aufspringenden Steinschale und zwei grossen Samenlappen. Die erstere enthält Chlorophyll, Gerbstoff, Harz, ätherisches Öl, die Samenlappen dagegen Amylum, 30 pC Fett und etwas Laurin.

Das durch Pressen der erwärmten Früchte in ziemlicher Menge vom Garda-See, aus Griechenland, sowie von Creta in den Handel gebrachte Öl ist grün, körnig, von weicher Salbenconsistenz und stark aromatischem Geruche; es ist ein Gemenge der genannten Stoffe, Amylum ausgenommen. Hauptbestandtheil ist der Ester der *Laurinsäure*, Laurostearinsäure, das *Laurostearin*, $C^3 H^5 (C^{12} H^{23} O^2)^3$, welches bei 45° schmilzt. Die Laurinsäure lässt sich auch noch aus manchen andern Fetten erhalten; ob das Lorbeerfett auch Olein enthält, ist nicht erwiesen.

Das in nur sehr geringer Menge (ungefähr $^1/_3$ pC) daraus zu destillirende ätherische Öl dreht links und entspricht der Formel $C^{20} H^{16}$; mit demselben geht aber leicht etwas Laurinsäure über, welche beim Kochen mit Wasser leicht zu verflüchtigen ist. Dieses Öl enthält nicht (wie bisweilen behauptet wird) Eugenol.

Das *Laurin* $C^{22} H^{30} O^3$, höchstens 1 pC des rohen Fettes betragend, kann demselben, nachdem das Chlorophyll durch Bleichen zerstört ist, oder besser den entschälten Samenkernen, vermittelst kochenden Weingeistes entzogen werden; es scheint zur Classe der Stearoptene zu gehören.

Das Lorbeeröl dient im höchsten Norden, z. B. den Lappen und Samojeden, als Genussmittel.

Prüfung. Statt des echten Lorbeeröles trifft man bisweilen künstlich gefärbtes Fett, welchem meist das richtige Aroma abgeht. Die Färbung kann wohl vermittelst Chlorophyll täuschend nachgeahmt werden; wird dazu aber Curcuma und

Digitized by Google

Indigo genommen, so ist der Nachweis leicht möglich. Man löst das Fett in Chloroform, wobei Indigo und Curcurma zurückbleiben, filtrirt ab, verdünnt mit Weingeist und destillirt das Chloroform unter weiterem Zusatz von Weingeist ab. Nach einigem Stehen in der Kälte scheidet sich das Laurostearin ab und eine schön gelbe fluorescirende Lösung von Curcumin bleibt zurück. Lässt man sie auf Filtrirpapier trocknen, welches mit Borsäurelösung getränkt und getrocknet war, so nimmt das Papier schön rothe Farbe an und wird beim Besprengen mit Schwefelammonium oder Ammoniak vorübergehend blau oder violett. Sollte gleichzeitig Chlorophyll vorhanden sein, so würde es durch Zusatz weniger Tropfen Salpetersäure zu der vom Laurostearin abgegossenen Flüssigkeit soweit entfärbt werden, dass die Curcuminreaction nicht verhindert wird.

Geschichte. Das Lorbeeröl wurde schon im Alterthum, doch nur äusserlich, angewendet, wie z. B. DIOSCORIDES ausführlich erzählt.

Die Laurinsäure ist 1842 in LIEBIG'S Laboratorium von THEODOR FRIED. MARSSON, nachmals Apotheker in Wolgast, entdeckt worden. Das 1842 von BONASTRE wahrgenommene Laurin wurde 1853 von DELFFS analysirt.

§ 65. LEINÖL. — OLEUM LINI.

Der Leinsamen enthält gegen 30 pC Öl; bei der Darstellung im grossen werden je nach der Beschaffenheit des in mehreren Sorten vorkommenden Samens 20 bis 26 pC gepresst. Die grössten Mengen Leinöl liefert England, vorzüglich Hull.

Kalt gepresstes frisches Leinöl ist heller, obwohl nicht geniessbar, doch von milderem Geschmacke und geringerem Geruche, als in der Wärme gewonnenes, welches unangenehm riecht und scharf schmeckt. Das specifische Gewicht des Leinöles = $0{,}94$ bei 15°, ist etwas höher als das der meisten fetten Öle; es bleibt noch bei — 20° flüssig. In dünner Schicht ausgebreitet verwandelt sich das Leinöl in wenigen Wochen unter Vermehrung seines Gewichtes bis um 12 pC (obwohl dabei das Glyceein zerstört wird) doch ohne Färbung, in eine klare elastische klebende Masse, *Linoxyn*, $C^{32}H^{54}O^{11}$ (?), welches sich, sehr im Gegensatze zum ursprünglichen Öle, nicht mehr in Äther, Benzin, Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff löst, sondern nur in warmem Eisessig und nach längerer Zeit zum Theil daraus krystallisirt.

Nur wenige Öle zeigen jene Erscheinung in gleich hohem Grade; sie werden als *trocknende Öle* unterschieden. Dahin

Digitized by Google

gehören neben Leinöl vorzüglich noch das Mohnöl, Walnussöl, Hanföl; im höchsten Grade jedoch, selbst weit mehr als beim Leinöl, ist diese rasche Verdickungsfähigkeit ausgeprägt bei dem Öle des Tung-Baumes, *Aleurites cordata* MÜLLER ARG. (Elaeococca verrucosa JUSSIEU), einer Euphorbiacee Chinas und Japans. Sonnenblumenöl von (Helianthus annuus) Traubenkernöl und andre trocknen weit langsamer und unvollständiger als Leinöl; Ricinussöl, Sesamöl, Fischthran, so wenig und so langsam, dass sie sich als Uebergangsstufe zu den *nicht trocknenden Ölen*, z. B. zum Mandelöl, Olivenöl, Baumwollsamenöl, Erdnussöl (Arachis hypogaea), darstellen. Das Trocknen der Öle wird sehr beschleunigt und vervollständigt, wenn sie mit Bleioxyd angerieben der Luft dargeboten werden; das Leinöl wird in dieser Weise im grössten Masstabe zu Anstrichen verwendet.

Ungefähr 80 pC des Leinöles bestehen aus dem neutralen Glycerinester der Linoleïnsäure, dem *Linolein* $C^3H^5(C^{16}H^{25}O^2)^3$, der Rest aus Oleïn, Palmitin und Myristin. In Berührung mit salpetriger Säure oder Untersalpetersäure verdickt es sich zwar etwas, geht aber nicht in Elaïdin über (§ 57). Mit Schwefelkohlenstoff verdünnt und mit Schwefelsäure geschüttelt (wie Leberthran p. 185), nimmt das Leinöl nicht schön violette, sondern nur braune Farbe an.

Wenn das Leinöl mit Natron verseift und die durch wiederholtes Aussalzen gereinigte Seife in viel Wasser gelöst durch Chlorcalcium zersetzt wird, so erhält man linoleïnsaures Calcium, welches man presst, trocknet und in ätherischer Lösung mit Salzsäure zerlegt, um *Linoleïnsäure* abzuscheiden. Sie stellt nach dem Abdunsten des Äthers ein wenig gefärbtes, dünnflüssiges, selbst bei — 18° nicht erstarrendes Öl vor. Ihre Zusammensetzung $C^{16}H^{26}O^2$ entspricht der allgemeinen Formel $C^nH^{2n-6}O^2$, von welcher keine andere Säure bekannt ist. Sie reagirt sauer, wird durch salpetrige Säure oder Untersalpetersäure nicht fest und gibt bei der trockenen Destillation nicht Sebacinsäure (p. 176). Linoleïnsäure nimmt begierig Sauerstoff auf; wird ihr Bleisalz in Äther gelöst in dünner Schicht der Verdunstung überlassen, wieder mit Alcohol übergossen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so scheidet sich farblose ölige *Oxylinoleïnsäure*, Linoxysäure, $C^{16}H^{26}O^5$ (?) ab, welche bei 100° besonders bei Gegenwart von Alkalien blutroth wird. Für sich der Luft ausgesetzte Oxylinoleïnsäure geht in Linoxyn über; auch durch Erhitzen des Leinöles beinahe bis zur Entzündung erhält man eine zähflüssige, klebende, zu Buchdruckerschwärze dienende, bei längerer Erhitzung dem Linoxyn ähnliche Masse.

Digitized by Google

Heisses Leinöl vermag Spuren von Bleioxyd, Zinkoxyd, Manganoxyd, borsaurem oder essigsaurem Manganoxydul aufzunehmen und wird dadurch zu noch schnellerem Trocknen befähigt. Derartiges *gekochtes Leinöl*, *Leinölfirniss*, dient mit den verschiedensten Farben, namentlich mit Bleiweiss und Zinkoxyd angerieben, als Grundlage der Anstrichfarben.

Der bei gewöhnlicher Temperatur und selbst im Wasserbade in Leinöl unlösliche Schwefel löst sich bei stärkerer Erwärmung allmählich, zuletzt allerdings unter einiger Entwickelung von Schwefelwasserstoff, bis zu 25 pC darin auf und bildet eine braunrothe, nach dem Erkalten sehr zähe, elastische, in Terpenthinöl lösliche Masse. Auflösungen von Schwefel in Leinöl waren in der Pharmacie des XVII. Jahrhunderts als *Balsamum sulfuris* bekannt.

Das entsprechende *Oleum Lini sulfuratum* der Pharmacopöen wird dargestellt durch allmäliges Eintragen von 1 Th. Schwefelblumen in 6 Th. Leinöl, welches nicht höher erhitzt wird, als zur Auflösung eben nöthig ist. Hierbei erleidet die Mischung einen Gewichtsverlust von nur 3 bis 4 pC und das dickflüssige Präparat ist noch in Terpenthinöl löslich.

Wird Leinöl sehr vorsichtig mit nach und nach beizufügendem Schwefel der Destillation unterworfen, so lässt sich ein farbloses, bei 71° siedendes Öl, *Odmyl*, ($C^8H^{18}S^2$ oder vielleicht $C^4H^{10}S$ — Butylmercaptan?) erhalten. Seine weingeistige Lösung gibt mit weingeistigem Sublimat einen krystallisirbaren Niederschlag.

Geschichte. Die trocknenden Öle mit Einschluss des Ricinusöles, vorzugsweise aber wohl das Leinöl, wurden anfangs, nachweislich z. B. im IV. Jahrhundert unserer Zeitrechnung, als Bindemittel für die Malerei geschickt gemacht, indem man sie der Sonne aussetzte. Vom X. Jahrhundert an kochte man das Öl vermittelst Kalk und Bleiweiss zu Firniss, oder löste darin Sandarak, Fichtenharz oder Mastix auf, um es zu verdicken.

MOHNÖL. — OLEUM PAPAVERIS.

Die Mohnsamen enthalten bis 50 pC Öl, welches besonders in Nordfrankreich in grosser Menge gepresst wird. Es ist blass gelb, von mildem Geschmacke und sehr wohl geniessbar. Das specifische Gewicht, höchstens $0{,}924$ bei mittlerer Temperatur, bleibt unter dem des Leinöles.

Mohnöl trocknet ebenso gut wie das Leinöl und steht demselben auch in chemischer Hinsicht sehr nahe. Doch enthält das Mohnöl ausserdem etwas Laurostearin (p. 187). Für sich erhitzt verdickt es sich noch leichter als das Leinöl, durch

Digitized by Google

salpetrige Säure oder Untersalpetersäure wird es nicht fest. Mohnöl gibt eine feste, Leinöl eine weiche Natronseife.

§ 66. RICINUSÖL. — OLEUM RICINI.

Die Ricinussamen liefern gegen $^3/_4$ ihres Gewichtes sehr weicher Kerne, woraus ungefähr 50 pC Öl gepresst werden können. Die grösste Menge wird in Bengalen dargestellt und über Calcutta verschifft; indische Samen werden auch in America, England und Italien verarbeitet; Italien selbst erzeugt ebenfalls etwas Samen.

Aus reinen Kernen in der Kälte gepresstes frisches Öl ist sehr blass gelblich und schmeckt nur schwach kratzend. Das Öl des Grosshandels ist meist deutlich, obwohl schwach gelblich, sehr dickflüssig, von besonderem Geruche und Geschmacke, nicht sauer; sein specifisches Gewicht $= 0{,}962$ bei 21°, ist weit höher als das irgend eines andern der auf dem Weltmarkte erscheinenden fetten Öle.

In der Kälte trübt sich das Ricinusöl durch Abscheidung krystallinischer, sich nicht leicht absetzender Flocken, aber erst bei etwa — 18° erstarrt es butterartig. Dünne Schichten des Öles trocknen langsam ein.

Dem Ricinusöle kommt je nach der Sorte mehr oder weniger starkes Rotationsvermögen zu; es ist von allen Ölen durch vollkommene Mischbarkeit mit Eisessig und absolutem Alcohol abweichend. Bei 25° mischt es sich sogar ohne Trübung mit dem doppelten Gewichte Weingeist von $0{,}838$ sp. G. Durch salpetrige Säure und Untersalpetersäure wird es langsam zu nicht leicht krystallisirendem *Ricinelaïdin* verdickt.

Das Ricinusöl besteht aus dem neutralen Glycerinester der Ricinolsäure, dem *Ricinoleïn* $C^3H^5(C^{18}H^{33}O^3)^3$, dessen feste Form das gleich zusammengesetzte Ricinelaïdin darstellt. Das Ricinoleïn ist von geringen Mengen der entsprechenden Verbindungen gewöhnlicher Fettsäuren, wie es scheint ausschliesslich der Palmitinsäure und Stearinsäure, begleitet. Letztere krystallisiren bei — 10° aus dem mit $^1/_3$ Weingeist verdünnten öligen Gemische der aus Ricinusölseife vermittelst Salzsäure abzuscheidenden Fettsäuren heraus. Die abgegossen Ricinolsäure wird an Bleioxyd gebunden, das Salz getrocknet, mit Aether ausgezogen und durch Schwefelwasserstoff oder Salzsäure zerlegt. Weitere Reinigung beruht auf der Darstellung des Ammoniaksalzes, aus dessen wässeriger Lösung man ricinolsaures Baryum fällt, die ersten Antheile desselben beseitigt, das rein weisse Salz sammelt, wiederholt aus Alcohol umkrystallisirt und endlich mit Salzsäure zerlegt.

Digitized by Google

Rascher kommt man zum Ziele, wenn man das Ricinusöl mit Natron verseift und 100 Theile der ausgesalzten und scharf gepressten Seife in 600 Theilen Wasser aufgelöst mit 5 Theilen Chlorcalcium, gelöst in 20 Theilen Wasser, fällt. Der Niederschlag, grösstentheils aus den Calciumsalzen der Säuren bestehend, welche die Ricinusölsäure begleiten, wird beseitigt und das Filtrat vollständig mit Chlorcalciumlösung gefällt. Das so erhaltene ricinölsaure Calcium wird nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Weingeist mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die Ricinolsäure vermittelst Aether aufgenommen, welcher sie beinahe farblos liefert.

Die *Ricinolsäure* $C^{18}H^{34}O^3$, ein dickflüssiges unter 0° körnig erstarrendes Öl von $0{,}_{94}$ sp. G. bei 15°, röthet Lakmus, schmeckt sehr scharf und anhaltend kratzend und wirkt abführend. Sie ist in freiem Zustande sowohl als in ihren Verbindungen weit beständiger als die ihr vielleicht nahe stehende muthmassliche Crotonolsäure. Die Öle der Samen einiger anderer mit Croton Tiglium und mit Ricinus zunächst verwandter Euphorbiaceen scheinen ebenfalls Ricinolsäure zu enthalten.

Trägt man unter Umschütteln in ein auf dem Wasserbade zu erwärmendes Gemisch von Ricinolsäure mit Wasser allmählich Phosphor und Jod ein, so wirkt der hierbei entstehende Jodwasserstoff auf die Säure und bildet Jodstearidensäure:

$$C^{18}H^{34}O^3 \cdot HJ = OH^2 \cdot C^{18}H^{33}JO^2$$

Jodstearidensäure.

Wird diese letztere, bräunlich gefärbte, ölige Säure mit Zink und Salzsäure gekocht, so nimmt sie 3 H auf und geht in Stearinsäure über.

In Berührung mit salpetriger Säure verwandelt sich die Ricinolsäure ohne Aenderung der Zusammensetzung in *Ricinelaïdinsäure*, welche sich ebenso gut durch Verseifung des Ricinelaïdins erhalten lässt. Sie krystallisirt sehr schön in Nadelbüscheln, die bei 50° schmelzen und stark sauer reagiren.

Es ist zu vermuthen, dass die Crotonolsäure mit der Ricinolsäure homolog, also nach der Formel $C^nH^{2n-2}O^3$ zusammengesetzt sei. Der letztern entsprechen auch die Convolvulinolsäure $C^{13}H^{24}O^3$ und die Jalapinolsäure (Orizabinolsäure) $C^{16}H^{30}O^3$, Abkömmlinge des Jalapenharzes und des Orizabaharzes.

Erhitzt man Ricinusöl in dem am besten vermittelst der Wasserluftpumpe herzustellenden luftverdünnten Raume, so gehen ungefähr 40 pC desselben über, während der Rückstand nach dem Erkalten blasig erstarrt. In der Vorlage findet sich unter einer dünnen wässerigen Schicht eine ölige Flüssigkeit, nahezu zur

Digitized by Google

Hälfte bestehend aus *Heptylaldehyd (Oenanthol)* $C^7H^{14}O$, welches durch Rectification im luftverdünnten Raume gereinigt wird.

Es ist dünnflüssig, von $0{,}827$ sp. G. bei 17°, bei 154° siedend, von nicht eben unangenehmem Geruche. Mit den Bisulfiten der Alkalimetalle tritt es zu krystallisirenden Verbindungen zusammen und wird durch Salpetersäure zu *Oenanthylsäure* $C^7H^{14}O^2$, einer der Heptylsäuren, oxydirt. Eine geringe Menge derselben geht schon bei der Destillation des Ricinusöles selbst mit dem Aldehyd über; wie auch bei Einwirkung von Salpetersäure oder Chromsäure auf Ricinusöl (oder Paraffin) Oenanthylsäure gebildet wird. Sie ist ein schwach riechendes Öl von $0{,}934$ sp. G., das erst bei — 10° krystallisirt.

Neutrales ricinolsaures Natrium liefert bei vorsichtiger Erhitzung vorzüglich Oenanthol; bei Ueberschuss von Natron und rascher Destillation geht nur wenig Oenanthol und Heptylalcohol $C^7H^{16}O$ über und als Hauptproducte entstehen unter Wasserstoffentwickelung secundärer *Octylalcohol* (Hexylmethylcarbinol) $C^6H^{13}.CHOH.CH^3$ und Sebacinsäure (§ 57):

$$\underset{\text{Ricinolsäure}}{C^{18}H^{34}O^3} \cdot 2\,NaOH = 2\,H \cdot \underset{\text{Octylalcohol}}{C^8H^{18}O} \cdot \underset{\text{Sebacinsaures Natrium.}}{C^{10}H^{16}Na^2O^4}$$

Die Ricinusölseife wird nur so lange in einem eisernen Gefässe erhitzt, als sich Octylalcohol entwickelt; wenn man hierauf die Masse sogleich in Wasser schüttet, die Lösung erwärmt und mit Salzsäure zersetzt, so krystallisirt beim Erkalten Sebacinsäure.

Der *Octylalcohol* riecht eigenthümlich aromatisch, so dass sein Auftreten zur Nachweisung von Ricinusöl benutzt werden kann. Er ist ölig, von $0{,}823$ sp. G. bei 23° und siedet bei 181°. Durch Chromsäure vorsichtig oxydirt, liefert er Methylhexylketon $CO\begin{cases}CH^3\\C^6H^{13}\end{cases}$, bei energischer Einwirkung weiterhin der Hauptsache nach Essigsäure und Hexylsäure (*Capronsäure*):

$$\underset{\text{Methylhexylketon}}{2\,C^8H^{16}O} \cdot 14\,O = 2\,OH^2 \cdot 2\,CO^2 \cdot \underset{\text{Essigsäure}}{4\,C^2H^4O^2} \cdot \underset{\text{Capronsäure.}}{C^6H^{12}O^2}$$

Die *Sebacinsäure*, Sebacylsäure oder Fettsäure $C^{10}H^{18}O^4$ oder $C^8H^{16}\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$, bildet bei 128° schmelzende sublimirbare Krystallblätter, die sich reichlich in kochendem, wenig in kaltem Wasser, leicht in Weingeist lösen und stark sauer reagiren. Die Jalapenharze und ihre Abkömmlinge liefern beim Kochen mit Salpetersäure neben Oxalsäure *Ipomsäure*, welche mit Sebacinsäure identisch zu sein scheint.

Digitized by Google

Die Sebacinsäure gehört in die homologe Reihe von der Formel $C^n H^{2n-2} O^4$, woraus folgende Glieder bekannt sind:

$C^2 H^2 O^4$	Oxalsäure,	
$C^3 H^4 O^4$	Malonsäure, unter anderem durch Digestion der Aepfelsäure mit Kaliumdichromat zu gewinnen,	
$C^4 H^6 O^4$	Bernsteinsäure, vergl. § 47.	
$C^5 H^8 O^4$	Brenzweinsäure, vergl. p. 152.	
$C^6 H^{10} O^4$	Adipinsäure	durch Oxydation der Fette, auch des Ricinusöles selbst, mit Salpetersäure entstehend,
$C^7 H^{12} O^4$	Pimelinsäure	
$C^8 H^{14} O^4$	Korksäure (Suberinsäure)	
$C^9 H^{16} O^4$	Azelaïnsäure	
$C^{10} H^{18} O^4$	Sebacinsäure,	
$C^{11} H^{20} O^4$	Brassylsäure, künstlich aus Erucasäure (p. 176).	
$C^{17} H^{32} O^4$	Roccellasäure, in den Farbflechten vorkommend.	

Alle diese Säuren sind zweibasisch und mit Ausnahme der ersten und letzten, sowie der Bernsteinsäure, nicht in der Natur vorhanden.

Prüfung. Das Ricinusöl verträgt ansehnliche Zusätze anderer Öle, ohne seine Mischbarkeit mit Eisessig oder Weingeist einzubüssen. Bei beträchtlicheren Mengen jedoch entstehen nicht mehr klare Mischungen mit dem doppelten Gewichte Weingeist von $0{,}838$ sp. G. bei 25°, auch wird das specifische Gewicht herabgedrückt. Auf Sesamöl wird es nach p. 176 geprüft.

Geschichte. Der Ricinusbaum war unter dem Namen Kiki und Kroton im griechischen Alterthum wohl bekannt und das Öl medicinisch verwendet. Im XVI. Jahrhundert wurde es in Europa gelegentlich zu Einreibungen benutzt (Oleum kikinum, Oleum de Cherua), aber als Purgans erst zu Ende des vorigen Jahrhunderts herbeigezogen und beträchtliche Einfuhren aus Indien nach England begannen nicht vor 1813.

§ 67. CROTONÖL. — OLEUM TIGLII, OLEUM CROTONIS.

Die entschälten Samenkerne von *Croton Tiglium L.*, etwa 68 pC betragend, enthalten 50 bis 60 pC Öl, welches vermittelst Äther oder Schwefelkohlenstoff nahezu vollständig gewonnen wird. Durch die Presse erhält man die Hälfte weniger; in jedem Falle ist das Öl dunkelbraun, dickflüssig, von eigenthümlichem Geruche, äusserst kratzendem Geschmacke und saurer Reaction. Es dreht die Polarisationsebene nach links, wenigstens nach der Verdünnung mit Schwefelkohlenstoff.

Digitized by Google

Durch salpetrige Säure oder Untersalpetersäure wird es nicht verdickt und löst sich nicht erheblich in Eisessig. Je nach der Darstellungsweise und dem Alter des Öles ist es mehr oder weniger in Weingeist löslich. Auf der Haut ruft das Crotonöl Entzündung hervor und entfernt sich auch durch seine äusserst heftig drastische Wirkung von den geniessbaren Ölen.

Das Crotonöl enthält Glycerinester mehrerer Glieder der gewöhnlichen Fettsäurereihe, namentlich auch der Ameisensäure, Essigsäure, Isobuttersäure, Baldriansäure und der bei gewöhnlicher Temperatur festen Säuren, begleitet von Ölsäure und leicht flüchtigen Säuren der Ölsäurereihe (oder ihren Estern?). Vermuthlich kommt ferner der Glycerinester einer besonderen Säure, der *Crotonolsäure*, im Crotonöle vor. Zum Theil sind diese Säuren schon in freiem Zustande vorhanden.

Ferner lässt sich aus dem Öle eine zweite eigenthümliche, Säure, *Tiglinsäure* $C^5H^8O^2$, isomer mit Angelicasäure (§ 57). gewinnen. In sehr geringer Menge kommt auch Cholesterin (§ 56) darin vor. Eine Säure von der Formel $C^4H^6O^2$, welche als Crotonsäure bezeichnet worden war, ist in dem Öle eben so wenig vorhanden als Angelicasäure. Auch die Existenz des *Crotonols*, welchem die hautröthenden Wirkungen zugeschrieben wurden, hat sich nicht bestätigt.

Wenn Crotonöl mit Weingeist von $0{,}877$ spec. Gew. (68 Gewichtsprocenten Alcohol) geschüttelt und mit soviel weingeistigem Ammoniak versetzt wird, dass das Gemenge noch sehr schwach sauer reagirt, so bildet sich in der Ruhe eine obere klare Schicht A, worin Ammoniaksalze der gewöhnlichen Fettsäuren, der Oleïnsäure und der muthmasslichen *Crotonolsäure* gelöst sind.

Die klar abgehobene mit etwas Wasser verdünnte Schicht wird mit Chlorbaryumlösung gefällt, der Niederschlag getrocknet und mit Äther ausgezogen, von welchem nur die Baryumsalze der Oleïnsäure und der Crotonolsäure aufgenommen werden. Man zersetzt letztere vermittelst Salzsäure, bindet die mit Äther weggenommenen Säuren, nachdem der Äther abdestillirt und durch Weingeist ersetzt ist, an Ammoniak und fällt portionenweise mit Chlorbaryum. In den ersten Antheilen des Niederschlages ist vorzugsweise oleïnsaures Baryum, in den letzten das Salz der „Crotonolsäure" enthalten. Letztere wird vermittelst verdünnter Salzsäure frei gemacht, wieder an Ammoniak gebunden und die Salzlösung portionenweise noch mehrmals mit Chlorbaryum gefällt. Zuletzt wird eine ölige Säure erhalten, welcher in freiem Zustande die hautentzündende und die drastische Wirkung des Crotonöles entschieden zukommen;

Digitized by Google

ihre Ester hingegen sind unwirksam. Diese Crotonolsäure konnte ihrer grossen Veränderlichkeit wegen noch nicht analysirt werden. Namentlich wird sie auch sogar durch warme weingeistige Aetzlauge sehr dunkel gefärbt. Dabei entwickelt sich ein durchdringender, sehr beständiger Wanzengeruch und die etwas verdünnte Flüssigkeit zeigt sehr auffallende Fluorescenz, welche an dem unveränderten Öle selbst auch schon wahrgenommen werden kann.

Durch Schmelzung mit Kali wird die Crotonolsäure in ein Säuregemenge gespalten, in welchem Sebacinsäure zu fehlen scheint; Ricinolsäure liefert dieselbe bei gleicher Behandlung.

Der bei dem obigen Verfahren nach dem Abgiessen der weingeistigen Schicht A zurückbleibende Antheil B des Crotonöles, nochmals bis zur völligen Neutralisation mit etwas weingeistigem Ammoniak geschüttelt, schmeckt nicht scharf und besitzt nicht mehr die hautröthende, sondern nur noch die abführende Wirkung. Wird jedoch B mit einer unzureichenden Menge weingeistiger Ätzlauge gelinde gekocht und der sehr dunkle Seifenschleim mit Schwefelsäure zersetzt, so erweist sich die in Freiheit gesetzte Crotonolsäure (welche bei weitem nicht vollständig in A enthalten war) wieder nach jenen beiden Richtungen hin wirksam. Bei anhaltendem Kochen mit der Lauge wird sie aber in harzartige unwirksame Producte zersetzt.

Die im freien Zustande vorhandene Crotonolsäure wäre hiernach der Körper, welcher die Eigenartigkeit des Crotonöles bedingt. In der Kälte setzt besonders das mit Lösungsmitteln ausgezogene Öl reichlich Stearin und andere feste Glycerinester ab; ein flüssig bleibendes, das heisst, das gepresste Öl muss mit Rücksicht auf die Crotonölsäure vorgezogen werden.

Die *Tiglinsäure* bleibt in der schwarzen Unterlauge, wenn Crotonöl mit starker wässriger Natronlauge gekocht und die Seife durch einen *grossen Überschuss* von Kochsalz beseitigt wird. Die Flüssigkeit unterwirft man mit Schwefelsäure schwach übersättigt der Destillation, neutralisirt das Destillat mit Soda und zersetzt die Salzmasse mit Schwefelsäure. Die aufschwimmende braune Schicht liefert bei der Rectification zuerst Essigsäure, Buttersäure und vorzüglich Baldriansäure, dann zwischen 190° und 205° Tiglinsäure, welche in der Kälte krystallisirt, bei 65° schmilzt und bei 198°,5 siedet. (Angelicasäure schmilzt bei 45° und siedet bei 190°.) Tiglinsäure riecht gewürzhaft und schmeckt sauer; ihr Baryumsalz krystallisirt leicht aus Wasser. Tiglinsäure ist als Methylcrotonsäure aufzufassen und lässt sich auch künstlich darstellen.

Digitized by Google

Die *Prüfung* eines Öles von so verwickelter Mischung ist nicht befriedigend durchzuführen, so dass es sich sehr empfiehlt, es selbst zu pressen; im Hinblicke auf die heftigen Wirkungen des Öles ist hierbei Vorsicht geboten.

Geschichte. Das Öl der schon im XVII. Jahrhundert in Deutschland gebrauchten Tigliumsamen ist erst 1821, zuerst in England, zu medicinischer Verwendung gelangt und wurde anfangs, häufig verfälscht, aus Indien eingeführt.

§ 68. SEIFE.

Die in § 56 erwähnte Reihe homologer Fettsäuren von der allgemeinen Formel $C^n H^{2n} O^2$ oder $C^m H^{2m+1} COOH$ hat bis jetzt folgende Glieder aufzuweisen, abgesehen von den isomeren Säuren, welche bei den unter 4 bis 8 genannten Säuren schon bekannt und für die höhern möglich sind:

1) Ameisensäure	$C H^2 O^2$	riechende, flüchtige Fettsäuren,
2) Essigsäure	$C^2 H^4 O^2$	
3) Propionsäure	$C^3 H^6 O^2$	
4) Buttersäure	$C^4 H^8 O^2$	
5) Baldriansäure	$C^5 H^{10} O^2$	
6) Capronsäure	$C^6 H^{12} O^2$	
7) Oenanthsäure	$C^7 H^{14} O^2$	
8) Caprylsäure	$C^8 H^{16} O^2$	
9) Pelargonsäure	$C^9 H^{18} O^2$	
10) Caprinsäure	$C^{10} H^{20} O^2$	
. . . . .	. . . .	
11) Laurinsäure	$C^{12} H^{24} O^2$	eigentlich seifenbildende, nicht riechende Säuren, unter 40° fest,
. . . . .	. . . .	
12) Myristinsäure	$C^{14} H^{28} O^2$	
. . . . .	. . . .	
13) Palmitinsäure	$C^{16} H^{32} O^2$	
14) Margarinsäure	$C^{17} H^{34} O^2$	
15) Stearinsäure	$C^{18} H^{36} O^2$	
. . . . .	. . . .	
16) Arachinsäure	$C^{20} H^{40} O^2$	weniger verbreitete feste seifenbildende Säuren,
. . . . .	. . . .	
17) Behensäure	$C^{22} H^{44} O^2$	
. . . . .	. . . .	
18) Hyänasäure	$C^{25} H^{50} O^2$	
. . . . .	. . . .	
19) Cerotinsäure	$C^{27} H^{54} O^2$	Wachssäuren.
. . . . .	. . . .	
20) Melissinsäure	$C^{30} H^{60} O^2$	

Digitized by Google

Eine zweite Reihe fetter Säuren, die der Acrylsäure, ist § 57 erwähnt worden; auch die vereinzelt dastehende Linoleïnsäure und die Ricinolsäure, sowie die Ricinelaïdinsäure können Seifen liefern.

In den Fetten der Pflanzen und der Thiere kommen zahlreiche Säuren jener beiden Reihen vor; aus der Acrylsäurereihe die 4 letztgenannten, aus der Reihe der gewöhnlichen Fettsäuren vorzüglich die meisten der von 4 bis 16 aufgezählten. Die Natriumsalze und Kaliumsalze dieser Säuren beider Reihen werden unter dem Namen Seife verstanden, hauptsächlich aber sind es die Salze der Palmitinsäure, Stearinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure und Oleïnsäure, welche die Seifen darstellen. Die verschiedenen Wachsarten werden zur Bereitung der Seifen nicht herbeigezogen, weil sie durch wässerige Alkalien nicht leicht genug angegriffen werden und das Wachs überhaupt besser andern Zwecken dient.

Die allgemeinen Eigenschaften der Salze der eben hervorgehobenen beschränkten Anzahl Fettsäuren, welche man als *„Seifensäuren"* bezeichnen kann, sind so sehr übereinstimmend, dass die Auswahl der Säuren, welche in die Zusammensetzung der Seifen einzugehen haben, weniger in Betracht kommt. Doch liefern die kohlenstoffreicheren Säuren festere Seifen als die niedrigern Glieder derselben Reihe, die Ölsäure hingegen gibt sehr weiche Seifen. Von grösstem Einflusse aber ist die Natur der Basis. Hier zeigt das Natrium in hohem Grade die Neigung, härtere, leichter krystallisirende Salze zu bilden als das Kalium. Die Natriumseifen sind durchweg fester und trocknen an der Luft aus; die Kaliumseifen, besonders das ölsaure Kalium, sind schmierig und ziehen Wasser an. Jedoch sind die Natriumsalze, so gut sie für sich aus Alcohol krystallisiren, in den Seifen keineswegs auskrystallisirt vorhanden.

Die Darstellung der Natronseifen wird häufig mit der Destillation des Glycerins (§ 40) verbunden oder sofort vermittelst Natronlauge durchgeführt, so dass die Glycerinester, in Fettsäure und Alcohol zerlegt, Natriumsalze, d. h. Seife, und Glycerin liefern.

Ein z. B. aus Oleïn und Palmitin bestehendes Fett unterliegt folgenden Reactionen:

$$\underset{\text{Oleïn}}{C_3H_5(C^{18}H^{33}O^2)^3} + 3\,NaOH = \underset{\text{Glycerin}}{C_3H_5(OH)^3} + 3\,\underset{\text{Natriumoleat, Oleïnseife}}{C^{18}H^{33}NaO^2}$$

$$\underset{\text{Palmitin}}{C_3H_5(C^{16}H^{31}O^2)^3} + 3\,NaOH = C_3H_5(OH)^3 + 3\,\underset{\substack{\text{Natriumpalmitat,}\\ \text{Palmitinseife}}}{C^{16}H^{31}NaO^2}$$

Digitized by Google

Das Moleculargewicht des Palmitins ist 806, das des palmitinsauren Natriums = 278; 806 Th. Palmitin liefern 3 × 278 = 834 Th. Seife oder 100 Th. Palmitin geben 103,4 Seife. Aus 884 Oleïn entstehen 912 Seife, oder aus 100 Theilen 103,11.

Die Natronseifen sind ausgezeichnet durch das Vermögen, sehr grosse Mengen Wasser, zwar nicht etwa als Krystallwasser aufzunehmen, aber doch so einzulagern, dass sie trotzdem eine gewisse Festigkeit behalten; Seifen mit 60 pC Wasser sind sehr gewöhnlich und der Seifensieder versteht es sogar, aus 100 Th. Fett bis 300 Th. Seife zu gewinnen.

Geschichte. Die Wahrnehmung, dass der mit Fett gekochten Aschenlauge ähnliche Eigenschaften zukommen, wie den Abkochungen gewisser saponinhaltiger Pflanzen mochte wohl schon in sehr alter Zeit zur Herstellung von Seife geführt haben. Der früheste Berichterstatter, PLINIUS, schreibt diese Erfindung den Galliern zu; dass die in Bibelübersetzungen genannte Seife wirklich dieses Präparat betreffe, ist nicht zu erweisen. PLINIUS hingegen erwähnt, dass Seife am besten aus Buchenasche und Bockstalg bereitet werde und dass bei den Germanen harte und flüssige Seife (letztere vielleicht Kaliseife?) im Gebrauche sei. Im II. Jahrhundert nach Chr. wird von GALENUS bestätigt, dass die Seife, vorzüglich deutsche, zum Reinigen diene. Doch hat Pompeji den Beweis geliefert, dass die Seifensiederei auch von den Römern betrieben wurde. Im Mittelalter war dieser, wie so mancher andere Zweig chemischer Industrie, besonders in Venedig einheimisch.

Auch die Bereitung des Bleipflasters und des Bleiweisspflasters war schon im Alterthum sehr wohl bekannt.

§ 69. MEDICINISCHE SEIFE. — SAPO MEDICATUS.

Die zum innerlichen Gebrauche bestimmte officinelle Seife ist eine trockene Natronseife, welche aus Olivenöl dargestellt wird. Für dieses lässt sich nicht ein genaues Moleculargewicht angeben; es darf angenommen werden, dass es im Durchschnitte aus 2 Th. Oleïn und 1 Th. fester Fette, hauptsächlich Palmitin bestehe. Das Moleculargewicht des Oleïns ist 884, das des Palmitins 806. $2 \times 884 + 806 = 2574$, wonach für Olivenöl $\frac{2574}{3} = 858$ gesetzt werden mag. Na O H = 40 und da zur Verseifung eines Glycerinesters immer 3 Mol. Basis erforderlich sind, so müssen $3 \times 40 = 120$ Th. Na O H genommen werden. Von officineller Lauge mit 31 pC Na O H sind daher 387 Th. erforderlich. Da $858 : 387 = 100 : 45$, so

Digitized by Google

bedürfen, nach obiger Auseinandersetzung, 100 Th. Olivenöl 45 Th. Lauge.

Sollte aber in dem Öle das Palmitin oder Fette mit noch niedrigerem Moleculargewichte vorherrschen, so würden 45 Th. Lauge nicht genügen. Schon deshalb ist es räthlich, mehr Natron anzuwenden; ein Ueberschuss daran wird ohnehin die Verseifung sehr wesentlich beschleunigen. Daher schreibt die Praxis mit Recht 60 Th. Lauge auf 100 Th. Olivenöl vor. Unter beständigem Rühren geht im Wasserbade, oder noch rascher auf freiem Feuer die Seifenbildung vor sich, deren Beendigung leicht am Verschwinden der Öltropfen und der Erhärtung der erkalteten Masse erkannt wird. Lässt man die mit 30 bis 40 Th. Wasser verdünnte Lauge über freiem Feuer kochen und giesst nach und nach das Öl zu, so geht der Process am besten von Statten.

Die Auflösungen vieler Salze sind unfähig Seife aufzunehmen, was zur Abscheidung der Seifen benutzt wird. Löst man die aus den obigen Quantitäten Lauge und Öl erhaltene Seife in 300 Wasser auf und setzt eine Auflösung von 25 Theilen Kochsalz in 75 Wasser zu, so erhebt sich die Seife beim Kochen als zusammenhängende, nach dem Erkalten feste Schicht, sie ist „ausgesalzen". Aus der Kochsalzlösung können Calcium und Magnesium zuvor nöthigenfalls durch etwas Soda entfernt werden.

Die Seife wird abgehoben, durch wiederholtes Waschen mit wenig destillirtem Wasser und Pressen von Unterlauge befreit und durch Erwärmen mit 60 Th. Wasser so weit verflüssigt, dass sie in Formen ausgegossen werden kann. Nach dem Erkalten wird sie in Stücke geschnitten, welche man austrocknet und pulvert.

Wären in dem zur Verseifung gewonnenen Öle auch Ester der nicht Seife bildenden Fettsäuren, also namentlich der 5 ersten aus der (§ 68) genannten Reihe, vorhanden gewesen, so würden sich nunmehr in der Unterlauge ihre leicht löslichen Natriumsalze neben Glycerin vorfinden.

Die medicinische Seife ist ein weisses, geruchloses Pulver, das sich in Weingeist und in heissem Wasser ohne Rückstand löst. Hängt man ein Stück Seife in kaltes Wasser, so entsteht allerdings eine klare Lösung, aber ein grosser Theil bleibt hartnäckig ungelöst und bildet mit mehr Wasser nur eine trübe Flüssigkeit, indem das neutrale Alkalisalz in einen leicht löslichen natronreichern und einen wegen überschüssiger Säure unlöslichen Antheil zerlegt wird. Stearinsaures Kalium wird z. B. durch 5000 Wasser in ungelöstes saures Stearat und freies Kali verwandelt.

Digitized by Google

Prüfung. Eine eingehendere Prüfung der Seife überhaupt kann zunächst die Vollständigkeit der Verseifung betreffen. Unverseiftes Fett würde von Wasser nicht aufgelöst werden, sondern mit der Seifenlösung eine trübe Flüssigkeit bilden. Schwefelkohlenstoff, Benzin oder Aether lösen dagegen unverseiftes Fett auf, nicht aber die Seife. Zweitens kommt der Wassergehalt in Betracht, der indessen schon durch die mit Recht zu fordernde Pulverform der Seife auf ein geringes Mass beschränkt ist. Ueber die Menge der vorhandenen Seife gibt die Abscheidung und Wägung der Fettsäuren Aufschluss, wenn man den Versuch gleichzeitig mit einer vorschriftsmässigen Seife ausführt. Die zum Zwecke der Wägung wünschbare Festigkeit lässt sich den Fettsäuren geben, wenn man sie mit einer gewogenen Menge Paraffin zusammenschmilzt.

Seifenlösung gibt mit Quecksilberchloridlösung einen nicht gefärbten Niederschlag von fettsaurem Quecksilberoxyd, enthält aber die Seife freies Alkali oder Carbonat, so werden braune Quecksilberoxychloride oder gelbes Oxyd gefällt. Calomelpulver, welches auf befeuchtete Seife gestreut wird, färbt sich schwarz, wenn in der Seife überschüssiges Alkali oder Carbonat zurückgeblieben ist.

Wenn die Seife in heissem Wasser gelöst und durch Salzsäure die Fettsäuren abgeschieden sind, so muss die filtrirte Flüssigkeit farblos sein und keine andern Basen als Natron enthalten; in der medicinischen Seife darf auch Glycerin nicht vorkommen.

Fichtenharz und Colophonium geben mit Natron und Kali Salze der Abietinsäure oder Pimarsäure, welche mit Seife gemischt als *Harzseifen* in den Handel kommen. Werden aus einer solchen Waare die Säuren abgeschieden und getrocknet, so lässt sich die Harzsäure mit Eisessig ausziehen, worin die Fette und Fettsäuren fast gar nicht löslich sind. Auch in erwärmtem, verdünntem Weingeist von nur 60 Gewichtsprocenten löst sich die Harzsäure reichlicher als die Fettsäuren. Der Schmelzpunct der Harzsäure (Abietsäure) liegt bei ungefähr 130°, d. h. über 60° höher als irgend eine der hier in Betracht zu ziehenden Fettsäuren. Ferner wäre zu erinnern, dass die Abietinsäure z. B. mit Rotationsvermögen ausgestattet ist, die Fettsäuren aber nicht, und endlich, dass die Magnesiumsalze der Harzsäuren in Weingeist löslich sind, weit weniger oder gar nicht aber die der Fettsäuren. Man hat also das Gemenge der Säuren beider Classen in Weingeist aufzulösen und kochend mit weingeistigem Chlormagnesium unter Zusatz von etwas Ammoniak zu versetzen; die Salze der Fettsäuren werden nieder-

Digitized by Google

fallen und diejenigen der Harzsäuren nach dem Erkalten in Auflösung bleiben.

§ 70.
ÖLSEIFE. — SAPO OLEACEUS.

Da die Pharmacopöen diese Seife auch als Sapo *hispanicus* und Sapo *venetus* bezeichnen, so ist darunter Olivenölseife zu verstehen. Sie muss hart, weiss, ohne ranzigen Geruch sein, an der Luft nicht feucht werden und in Wasser und Weingeist löslich sein, im wesentlichen also mit der medicinischen Seife übereinstimmen. Sie wird sich von derselben in sofern unterscheiden, als sowohl in den ölerzeugenden Ländern selbst, wie auch im Norden, nicht feine Olivenölsorten zur fabrikmässigen Verseifung genommen werden, sondern geringere, an Oleïn ärmere, was aber allen practischen Zwecken eben so gut entspricht, da die Leistung der Oleïnsäure-Salze und der Palmitate dieselbe ist.

Die Darstellung dieser Seifen geschieht aber heutzutage nicht mehr mit der Sorgfalt, wie sie für die medicinische Seife erforderlich ist. Eine zum „Kern" gesottene, d. h. mit Kochsalz abgeschiedene Seife, *Kernseife*, pflegt nicht mehr dargestellt zu werden, sondern man lässt die Mischung mit sehr schwacher Lauge oder mit Wasser sieden, bis sie sich damit zu einer nach dem Erkalten mehr oder weniger erhärtenden Masse vereinigt. Diese *geschliffene Seife* wird aber weiterhin noch sehr gewöhnlich ersetzt durch die *gefüllte Seife*. Man führt nämlich das Aussalzen nicht ganz durch, so dass sich die Lauge nur unvollständig von der Seife scheidet und letztere nach dem Erkalten, obwohl sie mehr oder weniger fest wird, bedeutende Mengen Wasser, bis zum doppelten ihres eigentlichen Gewichtes, zurückhält. Das Cocosnussöl besitzt im höchsten Grade diese wasserbindende Kraft. Gute Kernseife enthält bis 80 pC Fettsäuren und ungefähr 10 pC Wasser, geschliffene Seife oft unter 50 pC Säuren bei 40 pC Wasser.

Wo also ein Interesse zu genauerer Prüfung dieser Seife vorliegt, müssten besonders der Wassergehalt und die Menge der Fettsäuren verglichen werden.

In früheren Zeiten war die *venetianische Seife* mit Recht berühmt; seit langem jedoch pflegt unter diesem Namen eine geringe, oft sogar kreidehaltige Waare vorzukommen.

HAUSSEIFE. — SAPO DOMESTICUS.

Die an Oleïn reichen Oele liefern eine weniger harte Natronseife als die hauptsächlich aus Palmitin und Stearin be-

Digitized by Google

reitete; ihre Lösung in 8 Th. heissen Weingeistes wird beim Erkalten eine nicht ganz weiche, durchscheinende Masse bilden, was bei einer aus Oleïn bereiteten Seife bei weitem weniger der Fall ist.

Derartige weingeistige, gallertige, etwas opalescirende Seifenlösungen sind unter dem Namen *Opodeldok* oder *Linimentum saponatum* officinell. Da manche Natriumsalze der Fettsäuren gut krystallisiren, so schiessen dergleichen nicht selten im Opodeldok sternförmig an.

Ausser den in § 69 für die Prüfung der Seife hervorgehobenen Gesichtspuncten könnte hier höchstens noch untersucht werden, ob Talgseife und nicht Oelseife vorliege. Beide geben bei der in § 57 angedeuteten Behandlung ölsaures Blei an den Aether ab, die erstere aber sehr viel weniger; um über die Menge ein Urtheil zu gewinnen, müssten gleichzeitig Gegenversuche angestellt werden.

§ 71. KALISEIFE. — SAPO KALINUS.

Die den Natronseifen entsprechenden Kaliverbindungen, besonders die aus Oleïn oder oleïnreichen Fetten dargestellten, geben auch bei vollständiger Austrocknung nicht harte, luftbeständige Massen, sondern nur *„Schmierseifen“*, und namentlich ist dieses der Fall bei den unreinen Präparaten, welche zwar den medicinischen und technischen Anforderungen vollkommen genügen.

Ihre Darstellung wird so ausgeführt, dass Kalilauge mit dem Fette zu einem gleichmässigen Seifenleime von entsprechender Consistenz gekocht wird, welcher ausser den Kalisalzen der Fettsäuren überschüssiges caustisches oder kohlensaures Alkali nebst Glycerin enthält, sofern nicht nur rohe Ölsäure verarbeitet wurde.

Von Aussalzen kann nicht die Rede sein, indem Kochsalz und oleïnsaures oder palmitinsaures Kalium ihre Basen austauschen würden.

Zur Darstellung der Schmierseife nahm man früher das durch Chlorophyll grün gefärbte Hanföl und erhielt ein grünes Product, *Sapo viridis;* als geringe Thransorten herbeigezogen wurden, fiel die Schmierseife sehr dunkelbraun und übelriechend aus und wurde, bisweilen auch noch durch gerbsaures Eisen gefärbt, als *Sapo niger* bezeichnet. Jetzt werden sehr häufig rohe Ölsäure, Leinöl, Baumwollsamenöl, Rüböl oder verschieden-

Digitized by Google

artige Fettrückstände dazu verwendet und eine mehr braungelbe durchsichtige, nicht eigentlich übelriechende Waare erhalten. Ein geringer Theil der zur Verseifung benöthigten Kalilauge pflegt auch durch das billigere Aetznatron ersetzt zu werden, wodurch der Fabrikant ausserdem den Vortheil erlangt, der Seife noch sehr grosse Mengen Wasser einverleiben zu können. Eine derartige gemischte Kali - Natron - Seife vermag über 50 pC Wasser zu binden, ohne die richtige Consistenz zu verlieren.

Die Eigenschaften der Kaliseife dürfen daher bis zu einem gewissen Grade allerdings ohne Schaden schwanken; sie wechseln aber thatsächlich innerhalb ausserordentlich weiter Grenzen. Dazu kommt noch, dass ihr oft mancherlei Zusätze gegeben werden, wie z. B. unverseifte Fette, Harz, Stärkemehl, Wasserglas, mit Kalk neutralisirte Indigolösung, um die gelbe Farbe in grün umzuwandeln.

Die Pharmacopöen müssten eine Vorschrift zur Darstellung dieser Seife geben, da sie sich so leicht bereiten lässt. Jedenfalls wären für die Prüfung bestimmte Grenzzahlen aufzustellen. Gute Schmierseife muss sich beispielsweise in 5 Theile warmen Wassers ziemlich klar lösen und darf beim Erwärmen mit zwei Theilen Weingeist nicht über 2 pC Rückstand hinterlassen. Dampft man unter Umrühren eine kleine Menge Schmierseife, welche die mittlere Beschaffenheit der Waare genau darstellt, mit einer gewogenen Menge Bimsteinpulver im Wasserbade ein, bis sich keine weitere Gewichtsabnahme mehr zeigt, so muss der Rückstand mindestens 55 pC betragen; er darf an Schwefelkohlenstoff nicht unverseiftes Fett oder Harz abgeben. Den genauesten Massstab zur Vergleichung gibt die Wägung der Fettsäuren; man löst 10 bis 15 g der Seife im doppelten Gewichte warmen Weingeistes ($0{,}830$ spec. Gew.) auf, filtrirt von Wasserglas, Kieselsäure, Stärkemehl und andern etwaigen Zusätzen ab und verdünnt mit warmem Wasser, wodurch unverseiftes Fett und Harz abgeschieden werden. Hierauf verjagt man den Alcohol und zersetzt die Seife vermittelst Salzsäure. Die in Freiheit gesetzten Fettsäuren schwimmen meist nach dem Erkalten als ölige Schicht an der Oberfläche; wenn man eine angemessene gewogene Menge Paraffin zugibt und wieder erwärmt, so vereinigt sich letzteres mit den Säuren zu einem nach dem Erkalten festen Kuchen, welcher bequem gewogen werden kann. Die Fettsäuren betragen in tadelloser Schmierseife 41 bis 45 pC.

Um auch auf Harz zu prüfen, schüttelt man in der Kälte das durch Salzsäure abgeschiedene Gemenge von Fettsäuren und Harzsäuren wiederholt mit kleinen Mengen Petroleumäther (Siedepunkt 50° bis 60°), so lange derselbe noch Fettsäure auf-

Digitized by Google

nimmt. Die ungelöst zurückbleibenden Harzsäuren werden getrocknet und gewogen.

Bei einem Gehalte von 4 pC Harzsäure kann die Schmierseife von sehr guter Beschaffenheit sein; sie verträgt selbst 6 pC. Bei einer mit Wasserglas und Stärke verfälschten Waare kann der Harzzusatz noch höher getrieben werden, so dass die Seife 10 pC Harzsäure liefert.

Freies Alkali wird bestimmt, indem man die Seife mit reinem, weder Calcium noch Magnesium enthaltenden Chlornatrium aussalzt, mit gesättigter Kochsalzlösung abwascht und in der gesammten Flüssigkeit das caustische Alkali und Carbonat titrirt.

Von wesentlichem Interesse ist auch die Bestimmung des Natrongehaltes. Zu diesem Zwecke zersetzt man die Lösung der Seife in 5 Th. warmen Wassers mit etwas überschüssiger Weinsäure, kocht auf, nimmt nach dem Erkalten die Fettsäureschicht weg, spült sie ab und versetzt die auf 3 Th. eingedampfte Flüssigkeit mit gleichviel absolutem Alcohol. Nach einiger Ruhe findet sich das Kali als Bitartrat auskrystallisirt und das Natron in der Flüssigkeit. Bei richtiger Beschaffenheit der Seife müsste letztere beim Abdampfen und Glühen des Rückstandes keinen erheblichen Rückstand hinterlassen. Wenn Kieselsäure in der Seife vorhanden ist, so muss letztere mit verdünnter Salzsäure zur Trockne abgedampft werden, worauf man den Rückstand mit Wasser auszieht, das Filtrat wenn nöthig durch Baryt von Schwefelsäure befreit, eindampft und die Salzmasse glüht. In derselben wird nach den Regeln der analytischen Chemie das Chlornatrium aufgesucht und bestimmt. Der Gehalt an Natriumoxyd kann in einer richtig beschaffenen Schmierseife 2 bis 3 pC nicht übersteigen; verwendet der Fabrikant mehr Natronlauge, so zeigt sich die Waare in der Kälte schon so sehr krystallinisch, dass sie nicht mehr als Schmierseife gelten kann.

Geschichte. Die Schmierseife findet seit 1830 ausgedehnte Anwendung gegen Krätze.

§ 72. LINIMENT.

Das Ammoniak wird von den Fettsäuren im allgemeinen nicht fest gebunden, namentlich verlieren die Ammoniaksalze der Seifensäuren (§ 68) an der Luft schon Ammoniak und noch leichter beim Kochen ihrer Auflösungen. Es kann daher von Ammoniakseife nicht die Rede sein, obwohl das Ammoniak sogleich auf fette Öle einwirkt, ohne sie jedoch vollkommen zu zerlegen.

Digitized by Google

Es besitzt nämlich wie die Kalilauge und Natronlauge das Vermögen, selbst in kleiner Menge schon das Öl zu emulgiren. Derartige Gemenge von Ammoniak und Öl heissen ***Ammoniak-Linimente;*** z. B. 4 Th. Olivenöl mit 1 Th. Ammoniak. Nach und nach bildet sich etwas Ammoniaksalz und das Gemenge wird merklich dickflüssiger. Die Ammoniaksalze mancher organischer Säuren sind geneigt, unter Abgabe von Wasser in die weit beständigern Amide überzugehen. So liefert das essigsaure Ammoniak bei der Destillation Acetamid:

$$\underset{\text{Essigsaures Ammonium}}{CH_3.COO(NH_4)} - OH_2 = \underset{\text{Acetamid}}{CH_3.CONH_2}$$

Die Amidbildung findet auch statt bei längerem Zusammenstehen von Ammoniak und fettem Öle; mit weingeistigem Ammoniak liefern die Öle rascher und reichlicher die Amide der entsprechenden Säuren.

Das officinelle Ammoniakliniment ist fein milchartig zertheiltes, emulgirtes Öl; nach einigem Stehen enthält es auch Ammoniaksalze und Amide.

Leinöl und Mohnöl geben bei gleichen Verhältnissen etwas dickere Linimente; zu sehr verdickte Präparate werden durch Weingeist dünner gemacht.

Die Emulgirung der Öle wird auch durch Kalilauge und Natronlauge herbeigeführt, wenn sie so verdünnt sind, dass sie nicht sofort verseifend einwirken; Kalkwasser enthält immer nur so wenig Kalk, dass es ohne weiteres sehr wohl zu Öl-Linimenten benutzt werden kann. Alle diese alkalischen Öl-Emulsionen trennen sich nach längerer Zeit wieder, indem sich eine trübe Ölschicht an die Oberfläche erhebt, welche allmälich wieder klar wird.

§ 73. BLEIPFLASTER. — EMPLASTRUM PLUMBI.

Die Seifensäuren (§ 68) bilden mit Kali, Natron, auch zum Theil mit Ammoniak lösliche krystallisirbare Salze; diejenigen der Erdmetalle sind nicht in Wasser, manche aber doch noch in kochendem Weingeist löslich und daraus krystallisirend. Die Salze der Schwermetalle sind vorwiegend amorph und, mit Ausnahme der Ölsäuresalze und Ricinölsäuresalze, auch in kochendem Weingeist nur sehr wenig löslich. Eine ganz besondere Stelle kommt den Bleisalzen der Seifensäuren zu; sie bilden amorphe undurchsichtige Massen, welche bei Temperaturen zwischen 80° und 125° ohne Zersetzung zur klaren Flüssigkeit schmelzen, wenn sie ganz rein sind. Nach dem

Digitized by Google

Erstarren in der Kälte werden sie zwar so fest, dass sie unter dem Hammer springen, bleiben aber doch in der Hand knetbar. Diese Bleisalze heissen *Pflaster* im engern Sinne; Kupfersalzen und Zinksalzen, welche wohl auch schmelzbar sind, geht doch jene Plasticität des Bleipflasters ab.

Das oleïnsaure Blei ist weicher als das Pflaster der übrigen Seifensäuren, stearinsaures Blei dagegen etwas zu hart, so dass das brauchbarste Präparat durch Mischung mehrerer Fette, z. B. von gleich viel Olivenöl und Schweineschmalz mit fein gepulvertem Bleioxyd erhalten wird.

Für das Moleculargewicht des Olivenöles mag (vgl. bei Sapo medicatus) 858 gesetzt werden; Schweineschmalz, ungefähr bestehend aus gleich viel Palmitin = 806, Oleïn = 884 und Stearin = 890, ist = 860 zu rechnen. 1 Mol. Olivenöl und 1 Mol. Schweineschmalz wiegen daher 858 + 860 = 1718.

Diese 2 Mol. von Fetten, welche nach den allgemeinen Formeln der Glycerinester: $C^3H^5(C^nH^{2n-1}O^2)^3$ und $C^3H^5(C^nH^{2n-3}O^2)^3$ zusammengesetzt sind, werden unter Mitwirkung von Wasser durch das Bleioxyd zerlegt in 2 Mol. Glycerin und 6 Mol. einbasischer Säuren. Zur Sättigung der letztern sind 3 Atome des zweiwerthigen Bleies, also $3 \times 223 = 669$ Bleioxyd erforderlich. Nach dieser Rechnung kämen auf 100 Theile des Fettgemisches $38{,}_9$ Th. Bleioxyd. Sollte aber in dem erstern das Palmitin mehr vorwalten, so würde sich der Bedarf an Bleioxyd erhöhen. Ferner ist das Bleioxyd achtmal schwerer als die Fette, wird also nur dann auf dieselben wirken, wenn es durch fortwährendes Rühren schwebend erhalten wird. Es ist aus diesen Gründen nothwendig, das Bleioxyd auf ungefähr die Hälfte des Gewichtes der Fette zu vermehren. — Der Pflasterbildung liegen beispielsweise folgende Zahlen zu Grunde:

(a) $2\,(\underbrace{C^3H^5 . 3\,C^{16}H^{31}O^2}_{\text{Palmitin}}) \cdot 3\,PbO \cdot 3\,OH^2$

$2 \times 806 = 1612 \qquad 3 \times 223 = 669$

$= 2\,\underbrace{C^3H^5(OH)^3}_{\text{Glycerin}} \cdot 3\,(\underbrace{Pb\,2\,C^{16}H^{31}O^2}_{\text{Bleipalmitat}})$

$3 \times 717 = 2151$

(b) $2\,(\underbrace{C^3H^5 . 3\,C^{18}H^{35}O^2}_{\text{Stearin}}) \cdot 3\,PbO \cdot 3\,OH^2$

$2 \times 890 = 1780$

$= 2\,C^3H^5(OH)^3 \cdot 3\,(\underbrace{Pb\,2\,C^{18}H^{35}O^2}_{\text{Bleistearat}})$

$3 \times 773 = 2319$

Im Falle (a) geben 100 Th. Fett 133 Th. Pflaster, bei Anwendung von Stearin (b) entstehen aus 100 Th. des letztern

Digitized by Google

130 Pflaster; die Moleculargewichte von Palmitin und Stearin liegen so weit auseinander, dass diejenigen der hier überhaupt in Betracht kommenden Fette zwischen die Zahlen 806 und 890 fallen. Es ist also ganz allgemein anzunehmen, dass das Pflaster gegen 30 pC mehr wiegen wird, als das Fett; nahe an dieser Zahl liegt auch die Quantität Bleioxyd, welche Bleipflaster durchschnittlich geben kann, wenn es eingeäschert und der Rückstand oxydirt wird.

Das Blei wirkt am leichtesten in Form des Hydroxydes auf die Fette, z. B.:

$$\underset{\text{Palmitin}}{2(C^3H^5.3C^{16}H^{31}O^2)} + \underset{\text{Bleihydroxyd}}{3PbO^2H^2} = \underset{\text{Glycerin}}{2C^3H^8O^3} + \underset{\text{Bleipalmitat.}}{3(C^{16}H^{31}O^2)^2Pb}$$

Es ist jedoch zu umständlich, Bleioxydhydrat herbeizuziehen, da das wasserfreie Oxyd, die Bleiglätte PbO, ebenso wirkt, wenn sie fein genug gemahlen in innigste Berührung mit dem erwärmten Fette gebracht und das Glyceryl durch Gegenwart von Wasser in Stand gesetzt wird, in Glycerin überzugehen.

Man erhitzt das Fett auf freiem Feuer mit ungefähr $^1/_{10}$ Wasser so weit, dass leichtes Aufwallen, doch ohne Anbrennen eintritt, siebt allmählich die Glätte auf das Fett und rührt um, indem durch Zutröpfeln von Wasser weitere Erhöhung der Temperatur gehindert wird. Je mehr sich das Gemenge ohne anzubrennen, noch überzusteigen, erwärmt, desto rascher wird das Fett zerlegt. Durch kohlensäurehaltige Glätte wird die Arbeit verzögert, weil das Carbonat viel langsamer wirkt als das Oxyd. Dieses letztere wird von kochendem Wasser zwar nur in äusserst geringer Menge, aber sehr rasch gelöst, wodurch ohne Zweifel die Pflasterbildung auch unterstützt wird.

Wenn die Masse weiss geworden und eine in Wasser abgekühlte Probe die richtige Beschaffenheit zeigt, so wird das Pflaster mit einer etwas grössern Menge Wasser durchrührt, um das Glycerin wegzunehmen; bei langsamer Abkühlung setzt sich unverbundenes Bleioxyd ab und lässt sich von dem erstarrten Pflaster trennen.

Die Wärme des Wasserbades bewirkt eben so gut die Pflasterbildung, nur bedeutend langsamer; sie tritt rascher ein, wenn dem Bleioxyd schon freie Fettsäuren dargeboten werden, wie nach der sehr verbreiteten Vorschrift zu *Heftpflaster*, wonach 18 Th. Ölsäure und 10 Th. Bleiglätte verbunden werden sollen. 2 Mol. Ölsäure = 564, PbO = 223, wonach auf 18 Th. ersterer $7_{,1}$ Th. Glätte kommen würden; der Ueberschuss ist um so mehr gerechtfertigt, als die rohe Ölsäure sehr

Digitized by Google

gewöhnlich „Seifensäuren" von niedrigerem Moleculargewichte enthält (Palmitinsäure, Myristinsäure, Laurinsäue), welche etwas mehr Bleioxyd beanspruchen; auch bildet sich basisches Bleisalz.

Das Bleipflaster nimmt nicht sogleich seine volle Härte an, daher es zweckmässiger Weise in Vorrath dargestellt wird. Es soll weisslich sein und weder unverbundenes Bleioxyd, noch Carbonat oder metallisches Blei zeigen, welche gefunden werden, wenn man eine geschmolzene Probe langsam erkalten lässt. Unzerlegtes Fett bleibt mit dem geschmolzenen Pflaster gemischt, gibt ihm aber, wenn es in erheblicher Menge vorhanden ist, sehr bald eine schlüpferige, in der Kälte leicht erkennbare Beschaffenheit.

Eine geringe Menge unzerlegtes Fett scheint jedoch erforderlich, um dem Pflaster die richtige Knetbarkeit zu verleihen; den reinen Bleisalzen der Fettsäuren, wenigstens dem stearinsauren Blei, geht sie ab. In Alcohol ist das Pflaster nicht löslich; Aether nimmt daraus ausser unverändertem Fett das oleïnsaure Blei auf.

§ 74. BRAUNES PFLASTER (MUTTERPFLASTER). — EMPLASTRUM FUSCUM.

Nach Pharmacopoea Germanica werden 2 Th. Mennige mit 4 Olivenöl gekocht, bis das Gemenge schwarzbraun ist, und 1 Th. gelbes Wachs zugesetzt. Nach § 73 verlangt das Olivenöl ungefähr 40 pC seines Gewichtes Bleioxyd zur Pflasterbildung. Mennige ist zu betrachten als $2\,PbO + PbO^2$, wonach in 2 Th. $1{,}_{3}$ Bleioxyd vorhanden sind, während $1{,}_{60}$ erforderlich wären. Ausserdem fehlt es auch an dem zur Pflasterbildung nöthigen Wasser. Dieses wird erst gebildet auf Kosten des Öles selbst und des vom Bleihyperoxyd PbO^2 leicht auszugebenden Sauerstoffes. In der Hitze wird letzteres mindestens zu PbO reducirt und die Pflasterbildung in Gang gebracht, wobei der atmosphärische Sauerstoff bei der hohen Temperatur ebenfalls eingreift und einen Theil des Pflasters in dunkel gefärbte Producte verwandelt. Es ist möglich, dass hierbei auch etwas Bleisuboxyd (Pb^2O ?) entsteht. Diese tiefschwarze Verbindung geht an der Luft in gelbes Oxyd über, womit vielleicht im Zusammenhange steht, dass das Emplastrum fuscum nach kurzer Aufbewahrung heller wird. Denkt man sich die Mennige durch das Kochen ganz zu PbO reducirt, so beträgt dessen Menge $1{,}_{95}$, also mehr als zu vollständiger Pflasterbildung erforderlich ist, selbst wenn nicht ein Theil des Fettes schon der Wasserbildung wegen zersetzt würde.

Digitized by Google

Die Wasserbildung geht vermuthlich auch zum Theil auf Kosten des Glycerins vor sich, das bei der Pflasterbildung entstehen mag:

$$C^3H^5(OH)^3 = 2OH^2 \cdot \underset{\text{Acroleïn}}{CH^2CH.CHO}$$

Das Acroleïn, Aldehyd der Acrylsäure (§ 40 u. 57), riecht sehr unangenehm und reizt die Schleimhäute heftig. Bei der Darstellung dieses Pflasters machen sich in der That Acroleïndämpfe bemerklich.

Ein durch Bleiweiss gefärbtes Pflaster wird erhalten durch Kochen von 10 Bleiglätte, 25 Olivenöl, 18 Bleiweiss mit der erforderlichen Menge Wasser. Das Moleculargewicht des Olivenöles mag wie bei Sapo medicatus zu 858 angenommen werden; 2 Mol. desselben = 1716 verlangen (nach § 73) 3 PbO = 669. Um 25 Olivenöl in Pflaster überzuführen, sind hiernach $9_{,7}$ Bleioxyd erforderlich; aus den dort erörterten Gründen sind 10 Theile Glätte als practisch ungenügend zu erachten. Der folgende Zusatz von Bleiweiss, worin ungefähr $^1/_4$ als wirksames Bleioxyd anzunehmen ist, vollendet aber jedenfalls die Pflasterbildung. Dieselbe kann auch, jedoch weit langsamer, vermittelst Bleiweiss allein durchgeführt werden, wie es ursprünglich üblich, z. B. 1548 von VALERIUS CORDUS (Emplastrum album coctum) vorgeschrieben war. In diesem letzteren Falle namentlich ist es von wesentlicher Bedeutung, Bleiweiss und nicht etwa neutrales Bleicarbonat anzuwenden, weil die Verseifung durch das Hydroxyd des erstern (vergl. Bleiweiss § 295) herbeigeführt wird. Mit Kohlensäure gesättigtes Bleioxyd wirkt nur schwach auf Fette ein.

Verschiedene Pflaster.

Die übrigen eigentlichen Pflaster der Pharmacopöen sind Mischungen verschiedener Substanzen mit dem einfachen Bleipflaster. Fette, Wachs, Harz, Colophonium können ohne weiteres damit durch Zusammenschmelzen vereinigt werden. Besondere Behandlung erheischen die Gummiharze, weil Gummi nicht mit Pflaster mischbar ist, sondern sich demselben nur in möglichster Zertheilung einverleiben lässt. So werden Ammoniak-Gummiharz und Galbanum in fein gepulverter Form zuerst mit Terpenthin innig gemengt und dann erst dem Bleipflaster zugesetzt. Je nach ihrer Bestimmung dienen die Pflaster zur Aufnahme verschiedener Arzneistoffe, z. B. von Quecksilber, Seife, Pflanzenauszügen, ätherischen Oelen, Campher.

Digitized by Google

Eine Menge anderer, mehr salbenartiger Arzneimischungen führen den Namen Pflaster, ohne Bleipflaster als Grundlage zu enthalten.

§ 75.
WACHS.

Die Wachsarten sind Ester *einsäuriger Alcohole* oder Gemenge solcher mit Fettsäuren. Drei solcher Alcohole sind genauer bekannt, der aus Walrat erhaltene Palmitinalcohol oder Cetylalcohol $C^{16}H^{34}O$, der aus dem Bienenwachse und Carnaubawachse abzuscheidende Melissylalcohol $C^{30}H^{62}O$ (Melissin, Myricylalcohol) und der aus dem chinesischen Insectenwachse und dem Carnaubawachse dargestellte Cerotylalcohol (Cerylalcohol) $C^{27}H^{56}O$.

Im Walrat ist der Palmitinalcohol ätherificirt durch die zugehörige Palmitinsäure (Cetylsäure), im chinesischen Wachse gleichfalls durch die entsprechende Cerotinsäure $C^{27}H^{54}O^2$. Im Bienenwachse kommt diese letztere frei vor und den andern Hauptbestandtheil des Wachses bildet das Myricin, der Palmitinsäure-Ester des Melissylalcohols.

Die Ester der Wachsarten sind weit weniger leicht zu zerlegen als die Glycerylester.

GELBES WACHS — CERA FLAVA.

Das Wachs wird von den Bienen gesammelt und in Form dünner rechteckiger Blättchen wider abgesondert vermittelst eigener Drüsenorgane, welche sich zwischen den Bauchringen des Insectes befinden und zwar hauptsächlich bei den jüngern Arbeitsbienen, den Hausbienen. Diese vorzugsweise verarbeiten mit ihren Kiefern die Wachsblättchen und formen daraus die sechseckigen Zellen, welche in zwei durch eine senkrechte Wand getrennten horizontalen Lagen die Waben darstellen. Die Zellhöhlen dienen zur Aufnahme des Honigs so wie der Made oder Larve und der für sie bestimmten zuckerreichen Nahrung (Bienenbrot).

Nachdem man den Honig in gelinder Wärme, am besten durch Ausschleudern vermittelst der Centrifugalmaschine, zum Ausfliessen gebracht hat, werden die Waben gepresst, durch Schmelzen in heissem Wasser vollends von Honig und etwaigen Unreinigkeiten befreit und endlich in je nach Landesgebrauche verschiedenen Formen der Erstarrung überlassen. Die Ausbeute an Honig pflegt durchschnittlich zehnmal so gross zu sein wie die an Wachs.

Digitized by Google

Das Bienenwachs verschiedenster Gegenden bietet in Betreff der ihm eigenthümlichen Farbe und des schwachen angenehmen Aromas nur ausnahmsweise erhebliche Schwankungen dar; selbst das gegenwärtig aus *Benguela* in Südwestafrica in so grossen Mengen z. B. in Hamburg eingeführte gelbe Wachs stimmt mit dem inländischen überein. Sein specifisches Gewicht liegt zwischen 0,960 und 0,966 bei 15°; dünne Splitter, welche man mit Weingeist befeuchtet oder äusserst langsam erstarrte Tröpfchen erweisen sich unter dem Polarisationsmicroscop krystallinisch; Pollenkörner der von den Bienen besuchten Blüthen fehlen wohl nie.

Der Schmelzpunct des gelben Wachses liegt bei 63° bis 64°; es löst sich im doppelten Gewichte warmen Benzins, aber beim Erkalten scheidet sich ein Theil allmälig wieder aus.

Weingeist färbt sich bei anhaltendem Kochen mit Wachs etwas gelb und nimmt durchschnittlich ungefähr 20 pC des Wachses auf, doch unterliegt die Quantität dieses sogenannten *Cerins* ganz bedeutenden Schwankungen; es besteht aus *Cerotinsäure* $C^{27} H^{54} O^2$, die sich beim Erkalten wieder ausscheidet, und einer sehr geringen Menge *Cerolein*, welches in Lösung bleibt und bei 28,5° schmilzt, aber nicht genauer gekannt ist. Das Wachs verdankt demselben Kleberigkeit und Aroma.

Um die *Cerotinsäure* rein zu gewinnen, muss sie wiederholt aus Weingeist umkrystallisirt werden, bis der Schmelzpunct mindestens 70° erreicht. Alsdann fällt man ihre Lösung in kochendem Weingeist mit einer heissen weingeistigen Bleizuckerlösung, entzieht dem Bleisalze mit heissem Weingeist und Aether die letzten Reste von unverändertem Wachse und zerlegt endlich den Niederschlag mit starker Essigsäure. Die ausgeschiedene Cerotinsäure wird an Kali gebunden, mit Chlorbaryum und Soda das Baryumsalz niedergeschlagen, welches nach dem Reinigen mit Aether durch eine Säure zerlegt wird. Die noch mehrmals umkrystallisirte Cerotinsäure bildet schliesslich bei 81° schmelzende Krystallkörner, welche Lakmus röthen und unzersetzt destillirbar sind. Nach andern Beobachtungen jedoch soll sich diese Säure durch allmälige Fällung mit Bleiacetat, Abscheidung aus den Bleisalzen und Umkrystallisiren aus Aether in mehrere verschiedene Säuren zerlegen lassen, darunter auch eine solche von der Formel $C^{34} H^{68} O^2$, welche bei 91° schmilzt.

Der Cerotylalcohol $C^{27} H^{56} O$ kann durch Verseifung des chinesischen Wachses (§ 62) erhalten werden; der zugehörige Cerotylester ist eben dieses Insectenwachs.

Wenn dem Bienenwachse durch sehr oft wiederholtes Auskochen mit Weingeist alle Cerotinsäure entzogen ist, so bleibt

Digitized by Google

sogenanntes *Myricin* zurück. Dasselbe muss mit Weingeist gekocht ein durch Bleizuckerlösung nicht mehr fällbares Filtrat geben; trotzdem ist noch wiederholtes Umkrystallisiren aus einem Gemenge von Aether und Petroleumäther erforderlich, um reine Krystalle zu erhalten. Sie sind hart und schmelzen bei 72 °. Durch Kochen mit concentrirter, wässeriger oder weingeistiger Kalilauge oder durch Schmelzen mit Kali lässt sich das Myricin zerlegen in *Melissylalcohol* $C^{30}H^{62}O$, dessen Krystalle bei 85 ° schmelzen, und in Palmitinsäure; das Myricin ist also *Palmitinsäure*-Melissylester $C^{30}H^{61}O$ ($C^{16}H^{31}O$). Melissylalcohol liefert beim Erhitzen mit Kali und Kalkhydrat Melissinsäure $C^{30}H^{60}O^2$:

$$\underset{\text{Melissylalcohol}}{C^{30}H^{62}O} \cdot KOH = 4H \cdot \underset{\text{melissinsaures Kalium.}}{C^{30}H^{59}O^2K}$$

Melissylalcohol so wie Cerotinsäure lassen sich auch aus dem *Carnaubawachse* erhalten, welches die Blätter der brasilianischen Palme *Copernicia cerifera* MARTIUS (Corypha cerifera ARRUDA) bedeckt. Dem Bienenwachse lässt sich der gelbe Farbstoff durch längeres Erwärmen mit schwacher Natronlauge ($1_{,115}$ spec. Gew.) entziehen.

Bei der trockenen Destillation des Wachses erhält man eine butterartig erstarrende Masse, *Oleum Cerae* der mittelalterlichen Pharmacie, aus welcher man mit kochender Ätzlauge die aus dem Myricin stammende Palmitinsäure wegnehmen kann. Die Hauptmasse des Rückstandes ist *Melen* $C^{30}H^{60}$, welches reiner erhalten wird, wenn man Melissylalcohol der trocknen Destillation unterwirft. Das Product über Kalium rectificirt liefert bei 62° schmelzende Krystalle, welche leicht destillirbar sind und durch Mineralsäuren nicht angegriffen werden.

Sebacinsäure, Acroleïn, Glycerin treten bei der trockenen Destillation des Wachses nicht auf und eben so wenig werden aus demselben, auch nicht bei der Verseifung, die riechenden Glieder der Fettsäurereihe erhalten.

Die obigen aus dem Wachse zu gewinnenden Säuren und der Melissylalcohol sind weiss; der Farbstoff des Wachses, der nicht vollständig durch Weingeist ausgekocht werden kann, ist noch nicht untersucht.

Weisses Wachs. — Cera alba.

Durch Licht und Luft wird der Farbstoff des Wachses gebleicht und dessen Aroma zerstört. Man schmilzt das gelbe Wachs mit Wasser unter Zusatz von etwas Alaun um, giesst

Digitized by Google

es klar ab und walzt es in dünne Blätter oder Bänder aus, welche der Sonne dargeboten werden, bis die Oberfläche entfärbt ist. Durch wiederholtes Umschmelzen und erneute Wirkung der Atmosphäre erreicht man in 3 bis 5 Wochen die vollständige Bleichung. Dabei erleidet die Waare einige Procente Gewichtsverlust, erlangt ein specifisches Gewicht von ungefähr $0_{,974}$ und einen etwas höhern Schmelzpunct, vermuthlich weil hauptsächlich das schmierige Ceroleïn (p. 212) von dem Bleichprocesse betroffen wird. Immerhin liegt der Schmelzpunct des weissen Wachses nicht höher als 64°. Durch Chlor wird das Wachs tiefer angegriffen, so dass es in dieser Weise nicht gebleicht werden kann.

§ 76. PRÜFUNG DES WACHSES.

Der hohe Preis des Wachses veranlasst nicht selten Fälschungen desselben. Manche gröbere Zusätze lassen sich vermittelst des Microscops oder beim Auflösen der Waare in Benzin oder Chloroform erkennen. Weitere Anhaltspuncte gewährt die Bestimmung des Schmelzpunctes und des specifischen Gewichtes. Um letzteres zu ermitteln muss das Wachs durch Kneten vollkommen von Luft befreit werden.

Die betrügerischen Zusätze können bestehen in Colophonium, Harzen, Stearinsäure, Fetten, Paraffin. Bei unvollständiger Verbrennung geben die Körper der vier erstern Arten ganz andere Producte als das Wachs. Wenn aus der zu prüfenden Waare eine Kerze geformt wird, so wird beim Ausblasen derselben ein Geruch auftreten, der sich sehr von demjenigen einer reinen Wachskerze entfernen kann.

20 Th. Weingeist von $0_{,830}$ spec. Gew. während 10 Minuten mit 1 Th. Wachs gekocht, geben ein beim Erkalten klar bleibendes und dann neutrales Filtrat, das durch 40 Th. Wasser nicht getrübt wird. Wiederholt man den Versuch, indem man unter Zusatz von 5 Th. fein gepulverter Soda eine Stunde lang kocht und den verdampfenden Weingeist ersetzt, so darf das Filtrat auf Zusatz von Salzsäure keine Trübung zeigen. Harze und Stearinsäure würden in beiden Fällen reichlich niedergeschlagen werden. Wachs widersteht selbst der Salpetersäure von $1_{,31}$ spec. Gew., wenn es mit 4 Th. derselben eine Minute lang gekocht wird; das Filtrat sieht nach Zusatz von gleich viel Wasser und Sättigung mit Ammoniak gelb aus. Harz und Colophonium werden weit stärker angegriffen und liefern, selbst zu nur 2 oder 3 Procent dem Wachse beigemischt, rothbraune ammoniakalische Lösungen. Das Wachs

Digitized by Google

wird sogar bei nicht allzu ernergischer Einwirkung von Natronlauge nur wenig zersetzt; kocht man dasselbe eine halbe Stunde lang mit 20 Th. Natronlauge von 1,33 spec. Gew. (24 pC Na^2O) und 20 Th. Wasser unter Ersatz des letztern, so darf aus dem Filtrate durch Salzsäure kein Niederschlag gefällt werden. Gewöhnliche Fette, mit Einschluss des Japantalges oder japanischen Wachses (§ 62) würden eine reichliche Ausscheidung von Fettsäuren geben, auch die hier in Betracht kommenden Harze würden gleichfalls unlösliche Säuren liefern. Hierbei muss beachtet werden, dass Seife in Ätzlauge wenig löslich ist; man darf sich also nicht damit begnügen, die von dem zu prüfenden Wachse abgegossene oder filtrirte Lauge anzusäuern, sondern man muss auch das Wachs selbst noch mit warmem Wasser ausziehen und dieses Filtrat gleichfalls ansäuern. Stärkere Ätzlauge verseift das Wachs schon bei der Temperatur des Wasserbades nach und nach.

Wenn man Fett mit einer gesättigten Sodalösung unter häufigem Umrühren eine Stunde im Wasserbade erwärmt, so entsteht eine Emulsion, indem beginnende Verseifung eintritt. Beim Erkalten bildet sich eine Gallerte und das Filtrat enthält so viel Seife, dass es sich bei Uebersättigung mit Salzsäure trübt. Noch mehr ist dieses der Fall, wenn man die Gallerte abwascht und etwas davon mit warmem Wasser auszieht. Auch Boraxlösung wirkt wie Soda und greift z. B. Japantalg (japanisches Wachs) sehr auffallend an. Unterwirft man aber reines Wachs derselben Behandlung, so erhält man keine Gallerte und die Filtrate geben beim Uebersättigen weit geringere oder keine Trübung. Aber bei längerer Einwirkung der Soda wird das Wachs auch erheblich angegriffen und liefert seifenreiche Filtrate.

Kocht man Wachs, welches mit einem der gewöhnlichen Fette versetzt ist, während einiger Stunden mit Aetzlauge von der oben angegebenen Stärke, unter Ersatz des verdampften Wassers, so kann man darauf ausgehen, die Gegenwart von Ölsäure, Glycerin und riechenden Fettsäuren nachzuweisen. Zur Verfälschung des Wachses kann allerdings nicht ein an Olein sehr reiches Fett dienen, aber die dazu verwendbaren Talgsorten z. B. enthalten doch so viel Olein, dass es practisch ausführbar ist, dasselbe nachzuweisen. Man scheidet aus der mit dem Wachse gekochten Lauge durch möglichst wenig Schwefelsäure die Fettsäuren ab, löst sie in Weingeist, neutralisirt mit Ammoniak und setzt Bleizuckerlösung zu. Die niedergeschlagenen Bleisalze trocknet man und zieht sie mit Äther aus, welcher ölsaures Blei aufnehmen würde. Die daraus nach § 57 zu gewinnende Ölsäure wäre daran zu erkennen, dass man sie in Elaïdinsäure überführt.

Digitized by Google

Die mit Schwefelsäure schwach übersättigte Lauge wird von den Fettsäuren abgezogen und kurze Zeit der Destillation unterworfen, wobei keine riechenden Fettsäuren auftreten, wenn man mit reinem Wachse zu thun hat. Das Ausbleiben solcher flüchtiger Säuren kann aber nicht als Beweis für die Abwesenheit von Fett gelten.

Der Retorteninhalt wird nunmehr mit Baryumcarbonat neutralisirt und so weit concentrirt, dass das meiste Sulfat in der Kälte auskrystallisirt. Die Flüssigkeit wird nochmals concentrirt, zur Krystallisation hingestellt und endlich die von den letzten Krystallen abgegossene Mutterlauge mit viel absolutem Alcohol vermischt. Dadurch wird das Alkalisulfat vollends niedergeschlagen und Glycerin, wenn es zugegen ist, in Lösung behalten. Um dasselbe zu erkennen, wird der Alcohol abdestillirt und die Eigenschaften des Glycerins nach § 40 nachgewiesen.

Schwieriger ist die Ausmittelung von Paraffin. Einigermassen bedeutende Zusätze desselben lassen das gelbe Wachs blasser erscheinen und drücken sehr bald das specifische Gewicht und den Schmelzpunct herab.

Die Ermittelung des specifischen Gewichtes geschieht in der Weise, dass man so viel Weingeist zu Wasser giesst, als erforderlich ist, um das zu prüfende Wachs in der Flüssigkeit schwebend zu erhalten. Der Weingeist enthält weit mehr Luft in Auflösung als das Wasser, daher sich beim Zusammengiessen viele Luftblasen entwickeln müssen und am Wachse festsetzen würden, wenn man dasselbe von vornherein in die Flüssigkeit bringen wollte. Man bestimmt zuerst, wie viel Weingeist ungefähr nöthig sein wird, befördert die Entwickelung der Luftblasen durch Erwärmen, lässt auf 15° abkühlen, bringt nun erst das Wachs in die Flüssigkeit und hilft nöthigenfalls durch Zusatz von Wasser oder Weingeist nach, bis das Wachs eben unter der Oberfläche schwebt. Das specifische Gewicht der Flüssigkeit drückt dasjenige des Wachses aus; man vergleicht es mit den Zahlen, welche ein unzweifelhaft reines Stück Wachs bei gleicher Behandlung darbietet. Das specifische Gewicht pflegt bei Paraffin zwischen $0{,}87$ und $0{,}89$ zu schwanken und der Schmelzpunct der häufigsten Paraffinsorten 60° bei weitem nicht zu erreichen. Aus dem Ozokerit lassen sich aber allerdings Paraffinsorten von dem Schmelzpunct des Wachses gewinnen.

Wenn auch die Paraffine schliesslich daran zu erkennen sind, dass sie selbst durch weingeistiges Natron und Kali nicht verseift werden, so gilt dieses nicht von dem schon erwähnten

Digitized by Google

Carnauba-Wachse, wovon jedoch das Wachs nur geringe Zusätze verträgt, da ersteres nicht unter 84° schmilzt.

Die Talgarten, mit Einschluss des japanischen, schmelzen unter 55°.

Sollte der Farbe des gelben Wachses vermittelst Curcuma nachgeholfen worden sein, so würde Weingeist, den man mit demselben kochen lässt, nicht nur gelbe Farbe, sondern auch Fluorescenz annehmen. Filtrirpapierstreifen, welche mit ein wenig durch Salzsäure schwach angesäuerter Boraxlösung getränkt, dann getrocknet und wiederholt in jenen gelben Weingeist getaucht werden, zeigen bei Gegenwart von Curcumin schöne rothe Färbung, welche beim Besprengen mit Ammoniak vorübergehend blau wird.

Aber auch andere Farbstoffe werden zur Färbung von Paraffin herbeigezogen. So wird aus Galizien das dort unter dem Namen *Ozokerit* gewonnene Paraffin, mit Gummigutt und Alkannawurzel gefärbt, als *„Ceresin"* in den Handel gebracht; diese Farbstoffe gehen viel leichter schon in der Kälte in Weingeist über, als der Farbstoff des Wachses. Nach dem Verdunsten des Alcohols bleiben Rückstände, die sich leicht als ganz abweichend erkennen lassen.

Die Prüfung des Wachses kann nur dann Anspruch auf *Zuverlässigkeit* machen, wenn *jeder einzelne Versuch gleichzeitig* auch mit einer gleich grossen Probe unzweifelhaft reinen Wachses ausgeführt wird.

§ 77. WALRAT. CETACEUM.

Der riesige Pottwal oder Cachalot, *Physeter macrocephalus L.*, und wohl noch andere zunächst verwandte Arten dieser Seesäugethiere liefern den Walrat. Der Pottwal ist heutzutage am zahlreichsten, mitunter in Schaaren von 200 Thieren in den südlichen Meeren, besonders in den östlichen Gewässern des indischen Archipels und im Grossen Ocean zu treffen. Sein ungeheurer Kopf birgt zwei mit flüssigem Fette, Walratöl, und Walrat gefüllte Höhlen, deren grössere bis gegen 2 m Durchmesser erreicht.

Ausserdem läuft ein starker, an demselben Fette sehr reicher Zellenzug bis zum Schwanze des Thieres und im Muskelfleische liegen ebenfalls noch zahlreiche Fettsäcke, so dass ein Pottwal bis 5000 kg Fett und daraus etwa 3000 kg Walrat liefern kann.

Beim Erkalten des getödteten Pottwales trennt sich der Inhalt der Fetthöhlen in eine Krystallmasse, *Walrat*, und das

Digitized by Google

flüssig bleibende Walratöl, in welchem letzteren Hypogaeasäure (§ 57) und Baldriansäure, vermuthlich in Form von Glycerinestern, vorhanden sind. Von dem anhängenden Öle wird der Walrat durch Coliren, Pressen und Umschmelzen befreit. Die letzten Antheile des Öles entzieht man durch Erwärmung mit schwacher Aetzlauge und vollständige Reinigung des Walrates lässt sich weiter erreichen durch wiederholtes Umkrystallisiren desselben aus Aetherweingeist.

Schon der Walrat des Grosshandels ist ziemlich rein, vollkommen weiss und grossblätterig krystallinisch, mit Weingeist besprengt leicht pulverisirbar; geruchlos und neutral, von $0{,}943$ sp. G. Er schmilzt etwas unter 50°, vollkommen gereinigt bei $54{,}5$°; bei 360° ist er in kleinen Mengen unzersetzt destillirbar.

Durch wässerige Aetzlauge wird der Walrat zwar schon im Wasserbade angegriffen, aber erst bei tagelangem Kochen vollständiger verseift, rascher durch weingeistiges Kali, am besten aber, wenn man ihn mit seinem halben Gewichte Kalihydrat auf 115° erhitzt; mit verdünnter Salzsäure ausgekocht liefert die Masse einen aus rohem *Aethal* und Fettsäure gemengten Rückstand, welcher nochmals mit Kali geschmolzen wird. Diese Schmelze gibt an heisses Wasser die Kaliumsalze der Fettsäuren ab und hinterlässt Aethal.

Glycerin tritt hierbei nicht auf; der Walrat besteht hauptsächlich aus Estern des einatomigen Alcohols $C^{16}H^{34}O$, *Palmitylalcohol*, *Cetylalcohol* oder *Aethal*. Durch wiederholtes Auskochen mit wenig weingeistigem Kali und Umkrystallisiren gereinigt, bildet der Alcohol bei $49{,}5$° schmelzende Blättchen, welche sich bei etwa 400° ohne Zersetzung destilliren lassen. Mit Kaliumchromat und Schwefelsäure liefert er etwas Palmitinaldehyd (Cetylaldehyd) $C^{16}H^{32}O$, das jedoch nicht ohne Zersetzung destillirbar ist, und weiterhin Palmitinsäure. Palmitylalcohol mit Phosphor und Jod auf 120° erhitzt gibt Cetyljodid (Palmityljodid); trägt man Natrium in den geschmolzenen Alcohol, so entsteht Natriumpalmitylat (Natriumcetylat, Aethalnatrium).

Durch Erhitzung eines Gemenges beider Körper wird Palmityläther (Cetyläther) gebildet, dessen Krystalle bei 55° schmelzen.

$$\underset{\text{Palmityljodid}}{C^{16}H^{33}J} \cdot \underset{\text{Natriumpalmitylat}}{C^{16}H^{33}NaO} = NaJ \cdot \underset{\text{Palmityläther}}{\left.\begin{matrix}C^{16}H^{33}\\C^{16}H^{33}\end{matrix}\right\}O}$$

Bei rascher Destillation des Walratfettes, besser durch Destillation von Palmitylalcohol mit Phosphorsäureanhydrid erhält man Palmiten (Ceten) $C^{16}H^{32}$ als farbloses, nicht gefrierendes, bei 275° siedendes Öl von $0{,}789$ sp. G. bei 15°.

Digitized by Google

Cetyljodid tagelang mit Cyankalium in weingeistiger Lösung gekocht und durch Wasser von Jodkalium befreit, gibt Palmitylcyanid (Cetylcyanid), welches nach anhaltendem Kochen mit weingeistigem Kali *Margarinsäure* liefert:

$$\underset{\text{Cetylcyanid}}{C^{16}H^{33}CN} \cdot KOH \cdot OH^2 = NH^3 \cdot \underset{\text{margarinsaures Kalium}}{C^{17}H^{33}KO^2}$$

Die Margarinsäure $C^{17}H^{34}O^2$ schmilzt bei 59,9°; sie ist in anderer Weise noch nicht dargestellt worden. Die früher für Margarinsäure gehaltene, aus Fetten abgeschiedene Säure hat sich als ein Gemenge von Palmitinsäure und Stearinsäure herausgestellt.

Mit 6 Th. eines Gemenges von Kalk und Kalihydrat während einiger Stunden im Metallbade auf 220° erhitzt, geht der Cetylalcohol in Palmitinsäure über:

$$\underset{\text{Cetylalcohol}}{C^{16}H^{34}O} \cdot KOH = {}^4H \cdot \underset{\text{palmitinsaures Kalium}}{C^{16}H^{31}KO^2}$$

Wird Walrat ohne weiteres dieser Behandlung unterworfen, so geht die Gesammtmenge des Palmitinsäurecetylesters in Palmitinsäuresalz über.

Beim Umkrystallisiren des rohen Aethals lässt sich aus den letzten Mutterlaugen eine Masse erhalten, welche mit Kali bei etwa 280° eine Seife gibt, aus welcher ausser Palmitinsäure auch Laurinsäure, Myristinsäure und Stearinsäure zu gewinnen sind. Hieraus ist zu schliessen, dass im Walrate neben dem Palmitylalcohol auch noch die jenen drei Säuren entsprechenden Alcohole (Lethal $C^{12}H^{26}O$, Methal $C^{14}H^{30}O$, Stethal $C^{18}H^{38}O$) vorkommen mögen. Doch sind dieselben überhaupt noch nicht isolirt.

Die Seife, welche vom Aethal durch heisses Wasser getrennt wird (oben p. 218), gibt mit Chlorcalciumlösung versetzt einen Niederschlag, welchem sich, nach dem Auswaschen und Trocknen, vermittelst heissem Weingeist und Aether noch etwas Aethal entziehen lässt. Nach völliger Reinigung mit Salzsäure gekocht, giebt die Kalkseife eine aufschwimmende Schicht, welche die Fettsäuren der den Walrat bildenden Ester enthält. Die Hauptmasse ist Palmitinsäure, daneben Laurinsäure in nicht unerheblicher Menge, auch etwas Myristinsäure und Stearinsäure.

Prüfung. Der Walrat darf nicht gefärbt und nicht ranzig sein und mit Weingeist befeuchtet Lakmuspapier nicht verändern. Gewöhnliche Fette würden bei der Verseifung daran zu erkennen sein, dass sie Glycerin liefern. Walrat löst sich

Digitized by Google

in 10 Th. kochenden Alcohols von 0,81 spec. Gew., scheidet sich aber beim Erkalten so vollständig aus, dass der abgegossene Weingeist durch Wasser nur getrübt, nicht gefällt wird. Stearinsäure würde eine Lakmus röthende Lösung und auf Wasserzusatz einen starken Niederschlag geben. Das grossblätterige Gefüge des Walrats verträgt nicht leicht betrügerische Zusätze.

Geschichte. ALBERTUS MAGNUS, um die Mitte des XIII. Jahrhunderts, so wie CLUSIUS (1601) kannten in Holland gestrandete Pottwale. Alosanthos oder Flos maris hiess der Walrat in der pharmacognostischen Liste „Alphita" der im XIII. Jahrhundert blühenden medicinischen Schule zu Salerno. Walrat, „*Sperma ceti*", bildete neben Butter einen Bestandtheil des Unguentum potabile nach der Vorschrift im Dispensatorium des VALERIUS CORDUS von 1548. In einer andern Schrift von 1555 nannte er denselben Halosanthos; in Taxen jener Zeit heisst er auch Flos maris.

IX. KOHLEHYDRATE.

§ 78.

Die Kohlehydrate sind nach den Formeln $C^6H^{12}O^6$, $C^{12}H^{22}O^{11}$ und $C^6H^{10}O^5$ zusammengesetzt; die den beiden letztern Formeln entsprechenden Verbindungen stellen sich als Anhydride der ersten Gruppe dar und vermögen unter dem Einflusse von Säuren oder durch die Gärung in Verbindungen der Formel $C^6H^{12}O^6$ überzugehen. Einige der Kohlehydrate der Gruppe $C^6H^{10}O^5$ können nicht aufgelöst werden, alle übrigen sind in Wasser löslich; die nach $C^{12}H^{22}O^{11}$ und nach $C^6H^{12}O^6$ zusammengesetzten sind die Zuckerarten und Gummiarten. Die Kohlehydrate verhalten sich wie mehrwerthige Alcohole, einige auch zugleich wie Aldehyde, indem sie Wasserstoff aufnehmen und reducirende Wirkungen zeigen. Denselben kommt mit einigen Ausnahmen (○) auch Rotationsvermögen (nach rechts: ↗, oder nach links: ↖) zu. Die bemerkenswerthesten derselben sind die folgenden:

Digitized by Google

I. Gruppe des Traubenzuckers $C^6H^{12}O^6$

↗ Traubenzucker, Dextrose oder Glycose, mit OH^2 krystallisirend,
↖ Fruchtzucker oder Laevulose,
↗ Galactose oder Lactose,
↖ Sorbin,
↗ Arabinose,
↗ Eucalyn,
o Mannitose,
o Inosit, mit 2 OH^2 krystallisirend.

II. Gruppe des Rohrzuckers $C^{12}H^{22}O^{11}$

↗ Rohrzucker, Saccharose, immer wasserfrei,
↗ Maltose, krystallisirt mit OH^2,
↗ Milchzucker (Lactose), krystallisirt mit OH^2,
↗ Melitose, mit 3 OH^2 krystallisirend,
↗ Melezitose, mit OH^2 krystallisirend,
↗ Mycose oder Trehalose, krystallisirt mit 2 OH^2,
↖ Gummi, lufttrocken $= C^{12}H^{22}O^{11} + 3\,OH^2$,
↗ Gummi (rechts drehende Sorten seltener),
o Synanthrose

III. Gruppe der Cellulose $C^6H^{10}O^5$, *wohl meist* $C^{12}H^{20}O^{10}$ *oder* $C^{18}H^{30}O^{15}$

Cellulose,
o Lichenin,
↗ Stärke, lufttrocken $= (C^6H^{10}O^5)^2 + 3\,OH^2$,
↗ Dextrin,
↖ Inulin,
↖ Triticin,
↗ Glycosan,
↗ Laevulosan,
Schleim der Pflanzen,
↗ Glycogen.

Die Zuckerarten der ersten Gruppe sind im Stande, durch Austausch von 5 Wasserstoffatomen gegen Säureradicale Ester zu bilden, müssen also neben der Aldehydgruppe COH fünf Hydroxylgruppen enthalten, woraus die Formel $C^5H^6(OH)^5COH$ oder, ihrem Gesammtverhalten genauer entsprechend, der Ausdruck $CH^2.OH(CHOH)^4COH$ für ihren Bau folgt.

Digitized by Google

§ 79. TRAUBENZUCKER. — GLYCOSE.

Vorkommen. In sehr vielen, besonders den süss schmeckenden Früchten, häufig, wenn nicht immer begleitet von Laevulose (Fruchtzucker). Ein solches Gemenge ist namentlich auch der *Honig*. Bei gewissen krankhaften Veränderungen des menschlichen Organismus tritt auch Traubenzucker im Harne reichlich auf (Harnzucker).

Bildung. Traubenzucker entsteht unter den § 78 angedeuteten Einflüssen aus den Kohlehydraten der beiden andern Gruppen unter Aufnahme von Wasser:

$$C^{12}H^{22}O^{11} + OH^2 = 2\,C^6H^{12}O^6 \text{ und}$$

$$C^6H^{10}O^5 + OH^2 = C^6H^{12}O^6.$$

Ferner finden sich in der Natur zahlreiche Ester der Traubenzuckergruppe, die sogenannten Glycoside, wie z. B. das Amygdalin, Arbutin, Chinovin, Convolvulin, einige Gerbsäuren, Glycyrrhizin, Jalapin, Salicin, Saponin, von welchen ebenfalls bald durch Säuren, bald durch Gärung, Emulsin oder Alkalien Zucker abgespalten werden kann, welcher allerdings nicht in allen Fällen Traubenzucker ist.

Darstellung. Aus körnig-krystallinischem Honig erhält man den Traubenzucker, wenn man denselben mit etwa $^1/_{10}$ Weingeist anrührt, welcher den unkrystallisirbaren Antheil des Honigs, die *Laevulose* (*Fruchtzucker* oder *Schleimzucker*) auflöst, während der grösste Theil des Traubenzuckers zurückbleibt und durch wiederholtes Auswaschen mit kaltem Weingeist und zuletzt durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist von $0{,}850$ sp. G. gereinigt wird. — Der Saft reifer Weintrauben wird wohl kaum jemals zur Gewinnung grösserer Mengen von Traubenzucker benutzt.

Wenn man in kalten Weingeist von ungefähr $0{,}864$ sp. G., welcher mit ungefähr 7 pC rauchender Salzsäure versetzt ist, gepulverten Rohrzucker bis zur Sättigung einträgt, so krystallisirt sehr bald Traubenzucker heraus, welcher mit reinem Weingeist in der Kälte gewaschen und aus kochendem starkem Weingeist umkrystallisirt werden kann.

Fabrikmässig stellt man den Traubenzucker dar, indem man 100 Theile lufttrocknes Stärkemehl oder eine entsprechende Menge ungetrocknetes mit 100 Wasser angerührt in ein kochendes Gemenge von 4 Th. englischer Schwefelsäure und 300 Th. Wasser fliessen lässt. Der Zusatz des Stärkemehles muss so bemessen werden, dass das Sieden keinen Augenblick unterbrochen wird, sonst würde der rasche und

Digitized by Google

regelmässige Gang der Zuckerbildung leicht durch Kleisterbildung gestört werden. Unter fortwährendem Rühren wird die Mischung so lange gekocht oder in geschlossenem Gefässe auf 150° erhitzt, bis eine Probe mit 6 Th. absolutem Alcohol verdünnnt nur noch eine Trübung, aber keinen Niederschlag von Dextrin mehr gibt und Jodtinctur mit der Probe eine rein braune Mischung bildet.

Eine sehr geringe Menge Salpetersäure, die man anfangs der sauren Flüssigkeit zusetzt, beschleunigt die Umwandlung der Stärke. Die Schwefelsäure wird alsdann vermittelst fein zerriebenen Calciumcarbonates als Gyps niedergeschlagen und die letzten Reste derselben schliesslich durch Baryumcarbonat beseitigt. Die vollkommen neutralisirte Zuckerlösung wird mit Dampf zum specifischen Gewicht von ungefähr $1{,}120$ eingeengt, durch Thierkohle filtrirt und bis zum sp. G. $1{,}390$ concentrirt, wobei am besten Vacuumpfannen zur Anwendung kommen. Nach einigen Tagen erstarrt die Flüssigkeit in der Kälte zu einer schwach gelblichen, krystallinischen Masse, welche sofort in den Handel gebracht wird und ungefähr 75 pC Traubenzucker enthält. Wenn man gleich nach Beginn der Krystallisation die Mutterlauge abgiesst, so erhält man eine reinere Waare, welche noch weiter verbessert werden kann, indem man die Krystallkrusten abtropfen lässt und in gelindester Wärme schmilzt. Beim Erkalten krystallisirt wieder der grösste Theil des Traubenzuckers, den man auf Gypsplatten bei 25° in Trockenstuben trocknet. Durch rasches Abdampfen der Lösungen kann man den Traubenzucker nicht sofort in Krystallen und nicht einmal leicht als feste amorphe Masse erhalten.

Nebenproducte von unangenehmem Geruche, welche bei der Zuckerbereitung aus Stärkemehl auftreten, werden unmittelbar aus den geschlossenen hölzernen Siedekästen in Form flüchtiger Öle nach den Kaminen geleitet.

Traubenzucker dient in vielen Fällen statt des Honigs, z. B. zu Backwerk, zur Darstellung von Tafelsenf, zum Beizen des Tabaks, in gebrannter Form (Caramel) zum Braunfärben von Branntweinen, Essig, Wein u. s. f.

Zu diesen Zwecken ist es nicht erforderlich, ihn in feste Form zu bringen, so dass Traubenzucker (Stärkezucker, Glucose) im Handel auch als Syrup, oder als feuchte, undeutlich krystallinische Masse zu finden ist. Der Wassergehalt kann bei scheinbar trockener Waare doch 20 pC erreichen und darf bei geringern Sorten von 10 bis 15 pC Dextrin begleitet sein.

Deutschland und Frankreich erzeugen jährlich ungefähr 30 Mill. k Stärkezucker.

Digitized by Google

Zusammensetzung (a) des bei 100° getrockneten Traubenzuckers:

6 C	72	40,0
12 H	12	6,7
6 O	96	53,3
$C^5H^6(OH)^5COH$	180	100,0

(b) des aus Wasser krystallisirten bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrockneten:

$C^6H^{12}O^6$	180	90,9
OH^2	18	9,1
$C^6H^{12}O^6$	198	100,0

Der Traubenzucker liefert ausserdem auch Krystalle von der Formel $2(C^6H^{12}O^6) + OH^2$, welche z. B. beim Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist erhalten werden; aus der Lösung in stärkerem Weingeist schiessen Krystalle $4(C^6H^{12}O^6) + OH^2$ an.

Eigenschaften. Die Krystalle (b) des Traubenzuckers sind immer klein und so wenig ausgebildet, dass ihre Form nicht zu bestimmen ist. Spec. Gew. = 1,138. Sie lösen sich bei 17° in 1,022 Wasser zu einer Flüssigkeit, welche beträchtlich weniger süss schmekt als eine Auflösung von gleich viel Rohrzucker. Bei Siedhitze wird 1 Th. entwässerter Traubenzucker (a) von 4,6 Th. Weingeist von 85 Gewichtsprocenten aufgelöst, in gewöhnlicher Temperatur sind 50 Th. Weingeist dazu nöthig. Aus absolutem Alcohol erhält man kleine wasserfreie Krystalle. Mit Chlornatrium in concentrirter wässeriger Lösung zusammengebracht liefert der Traubenzucker ansehnliche, leicht lösliche rhombische Krystalle $2(C^6H^{12}O^6) + NaCl + OH^2$, welche 13,4 pC Na Cl enthalten. Wird dem Traubenzucker mehr Kochsalz geboten, so entsteht die Verbindung $2(C^6H^{12}O^6 + NaCl) + OH^2$, deren Krystalle 23,6 pC Kochsalz enthalten. Auch Bromnatrium vereinigt sich mit Traubenzucker.

Bei Gegenwart ätzender Alkalien nimmt derselbe unter Braunfärbung besonders in der Wärme rasch Sauerstoff auf; er ist fähig, reducirende Wirkungen verschiedenster Art zu äussern, welche durch Gegenwart von Alkalien bedingt oder doch befördert werden. Setzt man z. B. einem Gemenge der Lösungen von Traubenzucker und Silbernitrat etwas Ammoniak zu, so scheidet sich allmählich ein Silberspiegel ab; bei Siedhitze erfolgt augenblicklich Reduction des Silbersalzes. Durch 1 Mol. Traubenzucker $C^6H^{12}O^6 = 180$ wird das Kupfer aus 5 Mol. Kupfervitriol $SO^4Cu + 5OH^2 = 1247$ in Form von Oxydul Cu^2O oder Oxydulhydrat abgeschieden, wobei der Zucker neben andern

Digitized by Google

Producten auch Tartronsäure $CH(OH)_2COOH$ liefert. Dieses Reductionsvermögens bedient man sich zur quantitativen Bestimmung des Traubenzuckers. Man löst zu diesem Ende 25 Th. eisenfreien Kupfervitriol in 30 Th. heissen Wassers und giesst dazu 28 Th. Seignette-Salz, gelöst in 200 Wasser. Das nach dem Erkalten gesammelte Kupfertartrat wird bei 100° getrocknet und zum Gebrauche aufbewahrt. 29,36 g desselben werden in Natronlauge von 1,006 spec. Gew. zu 1 Liter gelöst. Die Flüssigkeit darf sich beim Kochen nicht verändern; scheidet sie Kupferoxyd ab, so muss der Natronlauge vor der Verdünnung zu 1 Liter noch eine solche Menge Seignette-Salz beigefügt werden, dass dieses verhindert wird. Jeder cc dieses *alkalischen Kupfertartrats*, welcher zu Kupferoxydul reducirt wird, zeigt 0,005 g Zucker an. Ein abweichend bereitetes Präparat von gleichem Wirkungswerthe ist unter dem Namen FEHLING'scher *Lösung* bekannt. Man erhält diese, wenn man 34,64 g eisenfreien krystallisirten Kupfervitriol in 160 cc Wasser gelöst, allmählich unter Umschütteln zu 150 g neutralem Kaliumtartrat in 650 cc Ätznatronlauge von 1,12 spec. Gew. gibt und die klare Mischung mit der Lauge auf 1 Liter ergänzt.

Durch Traubenzucker wird schon beim Stehen in der Kälte Kupferoxydul aus diesen alkalischen Kupferlösungen abgeschieden, noch rascher beim Erwärmen. 1 Th. Traubenzucker in 1 Million Theilen Wasser gelöst, kann eben noch an der durch alkalisches Kupfertartrat in der Wärme hervorgerufenen röthlichen Färbung erkannt werden.

Aus einer Wismutlösung durch Weinsäure gefälltes Wismuttartrat löst sich in Ätzlauge auf und wird bei der Temperatur des Wasserbades, rascher in der Siedhitze durch Traubenzucker zu Metall reducirt, welches sich als schwarzes Pulver ausscheidet.

Kocht man Quecksilberjodid, Sublimat oder Quecksilberoxyd mit einer Traubenzuckerlösung, so tritt keine Veränderung ein, aber die geringste Menge kohlensauren Natriums oder Bicarbonats genügt, um die Abscheidung von metallischem Quecksilber herbeizuführen. Tropft man zu einer siedenden Lösung von Ferridcyankalium, welche Traubenzucker enthält, etwas Sodalösung, so erfolgt Reduction des ersteren zu Ferrocyankalium. Wird Traubenzuckerlösung mit verdünnter Auflösung von Pikrinsäure $C^6H^2\begin{cases}(NO^2)^3\\OH\end{cases}$ gekocht und etwas Soda beigefügt, so entsteht eine braunrothe Lösung von Pikramin-

Digitized by Google

säure $C^6 H^2 \left\{ \begin{matrix} (N O^2)^2 \\ N H^2 \\ O H. \end{matrix} \right.$ Bringt man 2 Th. Bleiessig mit 1 Th. Ammoniak von 0,96 spec. Gew. beinahe zum Sieden und tropft verdünnte Traubenzuckerlösung hinzu, so färbt sich der anfangs weisse Niederschlag fleischroth. Indigblau $C^{16} H^{10} N^2 O^2$ wird durch Traubenzucker unter Mitwirkung von Aetzlauge in Indigweiss $C^{16} H^{12} N^2 O^2$ übergeführt.

Die reducirende Wirkung auf Kupfertartrat, Wismuttartrat, Quecksilberjodid kommt ausser dem Traubenzucker und verwandten Substanzen auch noch andern organischen Verbindungen zu, wie z. B. dem Picrotoxin. Resorcin wirkt auf alkalisches Kupfertartrat, aber nicht auf die Verbindungen des Wismuts und Quecksilbers.

Wie bei Weingeist erwähnt, ist der Traubenzucker das wichtigste Material zur Darstellung des Alcohols, sei es, dass Traubenzucker enthaltende Flüssigkeiten direct der Gärung unterworfen werden, sei es, dass derselbe erst aus andern Kohlehydraten erzeugt wird; immer scheint dem Eintritte der Gärung anderer Zuckerarten die Umwandlung in Traubenzucker und Laevulose vorangehen zu müssen; die letztere ist gleichfalls direct gärungsfähig.

Die scheinbar so einfache Spaltung des Zuckers $C^6 H^{12} O^6$ in $2 C O^2$ und $2 C^2 H^6 O$ lässt sich in keiner andern Weise herbeiführen, als durch die bei Weingeist § 27 erwähnte vegetative Thätigkeit.

Krystallisirter Traubenzucker $C^6 H^{12} O^6 + O H^2$ erweicht schon von 60° ab, zerfliesst bei 90° zu dünnem Syrup und verliert nach und nach das Krystallwasser; bei langsamer Erwärmung im trockenen Luftstrome gibt er dasselbe ohne Schmelzung ab und schmilzt dann bei 146°, ohne sich zu färben. Er löst sich, allmählich in kleinen Mengen in gleich viel concentrirte kalte Schwefelsäure eingetragen, ohne Färbung zu einer Sulfonsäure oder vielmehr einer esterartigen Verbindung. Concentrirte Salpetersäure liefert mit dem Traubenzucker esterartige Verbindungen und beim Kochen Oxalsäure und Zuckersäure, aber keine Schleimsäure.

Bei 170° gibt wasserfreier Traubenzucker $O H^2$ ab und wird zu *Glycosan* $C^6 H^{10} O^5$, welches mehr bitterlich als süss schmeckt und nicht gärungsfähig ist, bevor man es wieder durch verdünnte Säuren in Traubenzucker zurückverwandelt. Dem Glucosan mischt sich bei 170° schon etwas Caramel bei, über 200° bläht sich die Masse auf und liefert hauptsächlich Caramel (siehe bei Rohrzucker).

Digitized by Google

Durch Natriumamalgam wird der Traubenzucker in wässeriger Lösung in Mannit verwandelt, als dessen Aldehyd ersterer aufzufassen ist; ausserdem treten hierbei auch Aethylalcohol und andere mit demselben homologe Alcohole, so wie Milchsäure auf.

Wie andere Kohlehydrate liefert der Traubenzucker unter den bei Milchsäure erwähnten Umständen reichliche Mengen derselben.

Geschichte. LOWITZ erkannte 1792 die Eigenartigkeit des krystallisirbaren Antheiles des Honigs, KIRCHHOFF stellte zuerst Zucker aus Stärkemehl dar (1811), welcher anfangs für Rohrzucker gehalten wurde.

Nachdem BECQUEREL 1831 die Einwirkung von Rohrzucker in kochender kalischer Lösung auf Kupfervitriol bemerkt hatte, wurde dieselbe 1841 von TROMMER in E. MITSCHERLICH's Laboratorium richtiger erkannt und als ebenso empfindliche wie bezeichnende Reaction auf Traubenzucker verwerthet.

§ 80. LAEVULOSE.

Der Traubenzucker ist sehr häufig, ursprünglich vielleicht immer begleitet von einem syrupartigen, nur schwer in feste Form zu bringenden und unkrystallisirbaren Zucker, dem *Fruchtzucker*, dessen Auflösungen die Polarisationsebene stark nach links drehen, weshalb er auch als *Laevulose* bezeichnet wird. Wie bei Rohrzucker erwähnt, wird derselbe beim Kochen mit verdünnten Säuren, oder auch unter dem Einflusse gewisser Fermente in Invertzucker verwandelt, d. h. in ein Gemenge von Traubenzucker und Laevulose. Der flüssig bleibende Bestandtheil des Honigs ist Laevulose, und in dieselbe Zuckerart geht das Inulin über, wenn es mit Säuren gekocht wird. Die Melasse des Zuckerrohrs enthält Laevulose.

Um dieselbe von Traubenzucker zu trennen, bringt man das Gemenge derselben, z. B. den Invertzucker, mit Kalkhydrat zusammen, wodurch eine feste Verbindung der Laevulose entsteht, von welcher die flüssige Traubenzuckerverbindung des Calciums abgepresst und ausgewaschen werden kann. Die zurückbleibende Laevuloseverbindung wird alsdann mit Oxalsäure zerlegt. Durch Dialyse lässt sich die Scheidung des Traubenzuckers von der Laevulose nicht erreichen.

Die Laevulose bildet einen farblosen oder schwach gelblichen Syrup, der nicht weniger süss schmeckt als der Rohrzucker; sie dreht weit stärker links als der Traubenzucker unter gleichen Umständen die Polarisationsebene in entgegengesetzter Richtung zu drehen vermag. Zu Reagentien verhält

Digitized by Google

sich die Laevulose wie der Traubenzucker; sie geht direct in Gärung über, doch weniger leicht als der letztere, so dass aus einem Gemenge beider Zuckerarten der Traubenzucker zuerst verschwindet.

Durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erhält man aus der Laevulose, nicht aus dem Traubenzucker, die krystallisirbare und destillirbare *Laevulinsäure* nebst Ameisensäure:

$$C^6H^{12}O^6 = OH^2 \cdot CH^2O^2 \cdot \underset{\text{Laevulinsäure}}{C^5H^8O^3}$$

Bei 170° gibt die Laevulose Wasser ab und verwandelt sich in *Laevulosan* $C^6H^{10}O^5$, welches in concentrirter wässeriger Lösung wieder zu Laevulose wird.

§ 81. HONIG. — MEL.

Die Honigbienen sammeln den von den Nectarien vieler Blüthen abgesonderten und auch sonst ihnen zugänglichen Rohrzucker und verwandeln ihn durch einen besondern fermentartigen Stoff in *Invertzucker*, welchem oft noch etwas unveränderter Rohrzucker beigemischt bleibt. Ausserdem enthält der Honig geringe Menge von Wachs, Farbstoff, Proteïnkörpern, Spuren von riechenden Stoffen, von Säuren und Salzen; auch Pollenkörner finden sich, wie das Microscop zeigt, eingemengt. Bei diesem Zusammenhange mit der Flora des betreffenden Landes ist es begreiflich, dass der Honig je nach der Herkunft, besonders in Geruch, Geschmack und Färbung Verschiedenheiten darbieten muss. Bienen, welche ausschliesslich mit Traubenzucker gefüttert werden, erzeugen weder Laevulose noch Rohrzucker; ihr Honig bleibt einfach Traubenzucker. Der Honig wird in der bei Wachs angegebenen Weise von den Waben getrennt; zum pharmaceutischen Gebrauche dient vorzugsweise inländischer, da der gegenwärtig in sehr viel grösserer Menge besonders aus Cuba (Havanna) und Chili eingeführte Honig weit dunkler braun gefärbt zu sein pflegt und sehr häufig auch schon in Gärung begriffen ist. Der ebenfalls in grosser Menge von Nordamerika (besonders den Staaten New-York, Nordcarolina, Kentucky, Missouri, Tennessee) gelieferte Honig pflegt regelmässig mit Rohrzucker und Stärke versetzt zu sein und zwar in solchem Grade, dass diese Zusätze leicht kenntlich sind.

Da die Laevulose nicht feste Form annimmt, sofern sie nicht ganz eigens getrocknet wird, im Gegentheil Wasser aus

Digitized by Google

der Luft anzieht, so scheidet sich der im Honig mit ihr gemengte, immer bei weitem vorherrschende Traubenzucker und selbst der in kleiner Menge etwa vorhandene Rohrzucker nur langsam in krystallinischen Krusten ab, welche dann allerdings den grössten Theil der flüssig gebliebenen Laevulose so einschliessen, dass der Honig zur festen Masse erstarrt. Diese Erstarrungsfähigkeit des Honigs und in Folge deren seine Consistenz wechseln demnach sehr mit der Zeit, je nach der Temperatur und der Trockenheit oder Feuchtigkeit der Luft, sofern er nicht dicht verschlossen aufbewahrt wird. Das Licht befördert das Auskrystallisiren des Traubenzuckers. Der Honig darf jedenfalls nicht dünnflüssiger als ein richtig beschaffener Syrup sein; sein specifisches Gewicht beträgt 1,41 bis 1,44. Mit 3 Th. Wasser verdünnt liefert der Honig eine nicht ganz klare, Lakmuspapier schwach röthende Flüssigkeit, welche die Polarisationsebene stark nach links dreht. Die Lösung ist hauptsächlich wegen der Anwesenheit einer geringen, doch sehr wechselnden Menge eines Proteïnstoffes etwas trübe; die saure Reaction scheint meist von Milchsäure herzurühren.

Prüfung. Der Honig wird nicht selten mit künstlich dargestelltem *Traubenzucker* versetzt, welcher in der Regel geringe Mengen von Gyps und Dextrin enthält. Letzteres würde sich dadurch zu erkennen geben, dass die Lösung des Honigs in 3 Th. Wasser bei Verdünnung mit 10 Th. Weingeist (sp. G. 0,830 bis 0,834) weisse Flocken fallen lässt. Diese wären zu sammeln, mit dem verdünnten Weingeist auszuwaschen und näher zu prüfen.

Ausser aus Dextrin und Stärke könnten sie auch wohl aus Leim bestehen, welcher an den ammoniakalischen Zersetzungsproducten beim Erhitzen zu erkennen ist. Mit Wasser und Jod geschüttelt würde Dextrin eine röthliche bis violette oder, bei Gegenwart von Stärke, blaue Färbung hervorrufen. Gyps lässt sich der durch Einäscherung des Honigs erhaltenen Kohle oder Asche durch Wasser entziehen und in demselben durch Chlorbaryum und Ammoniumoxalat nachweisen. Dabei ist aber nicht zu übersehen, dass der Gyps bei der Einäscherung in Schwefelcalcium übergehen würde, wenn dieses nicht durch Befeuchtung mit Salpetersäure verhindert wird. Im wässerigen Auszuge der Kohle oder Asche sind auch bei reinem Honig immer Spuren von Calcium aufzufinden, so dass hieraus allein nicht auf Zusatz von Dextrin geschlossen werden darf.

Durch reichliche Beimischung von *Traubenzucker* oder *Rohrzucker* in Syrupform müsste das Linksdrehungsvermögen des Honigs, sowie Geruch und Geschmack abgeschwächt werden.

Digitized by Google

Rohrzucker, welcher einigermassen reichlich zugesetzt wäre, kann in dem Honig in der Art aufgefunden werden, dass die Menge des alkalischen Kupfertartrates bestimmt wird, welche der Honig zu reduciren vermag. Wird derselbe nachher mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so geht der Rohrzucker in Invertzucker über, welcher nun, im Gegensatze zum Rohrzucker, eben so viel Kupferoxydul auszuscheiden vermag wie der Honig selbst. Mit Rohrzucker verfälschte Waare reducirt also mehr Kupferlösung, nachdem sie mit Säuren behandelt worden ist. Dabei ist nicht zu vergessen, dass eine geringe Menge Rohrzucker im natürlichen unveränderten Honig schon vorkommt; er könnte auch in Form von Rohrzuckermelasse zugesetzt sein.

Rohrzuckermelasse enthält Chlornatrium und Calciumsalze; verkohlt man Honig in der Art, dass man nach und nach kleine Portionen in eine glühende Platinschale fallen lässt und zieht die Kohle nach dem Erkalten mit verdünnter Salpetersäure aus, so erhält man im Filtrate schwache Reactionen auf Chlor und Calcium, wenn reiner Honig vorlag. Enthielt derselbe ansehnliche Mengen Melasse, so wird salpetersaures Silber in dem sauren, Ammoniumoxalat im ammoniakalischen Filtrat reichliche Fällung hervorrufen.

Die Beimengung *fester Stoffe* erkennt man bei der Verdünnung des erwärmten Honigs mit 3 Th. Wasser und 10 Th. Weingeist; der etwaige Absatz ist namentlich microscopisch zu prüfen.

Der *Zuckergehalt* des Honigs kann in einfachster Weise bestimmt werden durch Verdünnung desselben mit dem doppelten Gewichte Wasser. Die Flüssigkeit muss nun bei 15° ein spec. Gew. von 1,101 bis 1,115 zeigen; erstere Zahl entspricht einem Gehalte von 24 pC, die zweite einem solchen von 27 pC Zucker. Honigproben, welche bei angegebener Verdünnung jene specifischen Gewichte zeigen, würden also $3 \times 24 = 72$ und $3 \times 27 = 81$ pC Zucker enthalten. Zwischen diesen Procentzahlen scheint wohl immer der Zuckergehalt des reinen Honigs zu liegen; auf das Wasser kommen durchschnittlich 20 pC, höchstens 26 pC.

Eine genauere quantitative Bestimmung des Zuckers lässt sich durch Titriren mit alkalischem Kupfertartrat erreichen.

Gereinigter Honig. — Mel depuratum.

Zum pharmaceutischen Gebrauche wird ein vollkommen klarer Honig von etwas dünnerer Consistenz erfordert, welcher

Digitized by Google

in der Temperatur der Arbeitsräume nicht mehr Traubenzucker auskrystallisiren lässt; diesen Anforderungen entspricht ein specifisches Gewicht von 1,1293 bei 60° oder 1,1330 bei 17°.

In vielen Fällen genügt es, 3 Th. Honig mit 1 Th. Wasser zu erwärmen, zu filtriren und nöthigenfalls etwas einzudampfen. Das Filtriren kann oftmals beschränkt oder umgangen werden, wenn etwas Pfeifenerde in den erwärmten Honig eingerührt wird, die sich beim Erkalten unter Klärung der Flüssigkeit gut absetzt. Bei der grossen Verschiedenheit der Honigsorten führen oft andere Reinigungsmethoden besser zum Ziele, so z. B. werden durch eine wässerige Auflösung von ungefähr 1 Th. Gerbsäure aus 1000 Theilen Honig, der mit Wasser verdünnt ist, oft umfangreiche Flocken gefällt, nach deren Beseitigung der klar filtrirte Honig sich nicht wieder trübt. War der Zusatz von Gerbsäure durch Vorversuche richtig bemessen, so ist das fertige Präparat frei davon. Nicht zu billigen ist Zusatz von Eiweiss oder Leim, welche die Haltbarkeit des Honigs beeinträchtigen; auch kann derselbe durch längere Einwirkung von Wärme nur an Güte verlieren. Ganz unstatthaft ist die Anwendung von Kalkhydrat, welches sich in Zuckerlösungen reichlich löst.

Der gereinigte Honig geht leichter in Gärung über als der unveränderte, was zum Theil mit der Verdünnung zusammenhängt.

§ 82. ROHRZUCKER — SACCHARUM.

Vorkommen und Darstellung. Der Rohrzucker ist im Pflanzenreiche sehr verbreitet, in grösster Menge und Reinheit wohl in den Halmen des Zuckerrohres, den Wurzeln der Runkelrüben, in den Stämmen einiger nordamericanischer Ahornarten und mehrerer asiatischer Palmen. Für Europa kommen nur die beiden erstgenannten Quellen in Betracht; die grösste Menge des Zuckers wird aus dem Zuckerrohre gewonnen und in Europa eingeführt. Bedeutend geringer ist die Quantität des aus Zuckerrüben im continentalen Europa selbst gewonnenen Zuckers.

Das Zuckerrohr liefert durch Auspressen einen Saft, welcher durchschnittlich 18 pC Zucker und 81 pC Wasser enthält, so dass auf Salze, Schleim, Eiweiss nur ungefähr 1 pC im ganzen entfällt; nur eine ganz verschwindende Menge des Zuckers ist Invertzucker. Der Saft wird durch Kochen mit etwas Kalkmilch von Säuren, Proteïnstoffen und andern Begleitern des Zuckers gereinigt, die von dem grünen Schaume

Digitized by Google

befreite Flüssigkeit eingedampft und der Krystallisation überlassen, indem man durch Rühren die Bildung grosser Krystalle verhindert und die Abscheidung der braunen Mutterlauge, der *Melasse*, befördert. Nachdem diese aus den durchlöcherten Krystallisirgefässen abgetropft ist, bringt man den Zucker als Rohzucker, Moscovade, Cassonade nach Europa. Hier wird er wieder aufgelöst, durch Eiweiss oder Blut geklärt, vermittelst Knochenkohle entfärbt, filtrirt und in Vacuumpfannen soweit eingedampft, dass der Zucker in den auf 80° gehaltenen Pfannen, in welche er ausgeschöpft wird, zu krystallisiren beginnt. Indem man durch Rühren die Bildung kleiner Krystalle befördert, lässt man die Temperatur auf 50° sinken und füllt den Krystallbrei in die Zuckerbrotformen. Aus der Spitze dieser letztern lässt man nach einem halben Tage die Mutterlauge ab und beseitigt den nicht freiwillig abfliessenden Theil derselben durch Centrifugalmaschinen und durch das Decken, d. h. durch langsame Verdrängung vermittelst Wasser oder Zuckerlösung. Die ausgewaschenen Zuckerbrote werden schliesslich getrocknet.

Weit umständlicher ist die Darstellung des Zuckers aus Rüben, da dieselben weniger reichhaltig sind und der Zucker hier von weit mehr störenden Substanzen, Pectin, Eiweiss, Salzen, begleitet ist als im Zuckerrohr. Die Ausbeute beträgt durchschnittlich 8 bis 9 pC vom Gewichte der Zuckerrüben. Der Rübensaft wird gleichfalls mit Kalk behandelt, der Ueberschuss desselben durch Kohlensäure ausgefällt, die Flüssigkeit durch Kohle entfärbt und in Vacuumpfannen concentrirt, wobei infolge der Zersetzung der Proteïnsubstanzen Ammoniakentwickelung eintritt. Dem schliesslichen Einkochen bis zum Krystallisationspuncte geht eine nochmalige Filtration durch Knochenkohle voraus. Je nach der Reinheit werden verschiedene Sorten Zucker unterschieden, z. B. Raffinade, Melis, Kochzucker oder Lumpzucker, Farinzucker, Krystallzucker; Kandiszucker in grossen, harten Krystallen wird nur aus Rohrzucker gewonnen.

Die jährlich erzeugte Menge des Rohrzuckers beläuft sich auf mehr als 66 Millionen Centner, wovon der vierte Theil ungefähr auf Cuba gewonnen wird. Der Rübenzucker beträgt gegen 20 Mill. Centner.

Zusammensetzung.	12 C	144	42,11
	22 H	22	6,43
	11 O	176	51,46
$C^{12} H^{14} (OH)^8 O^3$		342	100,00

Digitized by Google

	Gefunden von:		
	Lavoisier 1789	Berzelius 1813	Liebig 1834
C	28	41,148	42,130
H	8	7,105	6,145
O	64	51,147	51,125

Eigenschaften. Der Rohrzucker krystallisirt in grossen Gestalten des monoklinischen Systems von 1,595 spec. Gew. bei 15°.

1 Th. Zucker bedarf zur Auflösung an Wasser: 0,54 Th. bei 0°, 0,52 bei 15° und 0,21 Th. bei 50°. — 1 Th. Zucker erfordert zur Auflösung an Weingeist von 70 Volumprocenten Alcohol: 2,5 Th. bei 40° und 4,7 Th. bei 14°, sowie 106 Th. Weingeist von 90 Volumprocenten bei 14° und ungefähr 40 Th. bei 40°.

Die Auflösung des Zuckers in Wasser erfolgt unter beträchtlicher Temperaturerniedrigung. 2 Th. Zucker gelöst in 1 Th. Wasser stellen eine neutrale Flüssigkeit von 1,330 spec. Gew. dar, welche sich in allen Verhältnissen klar mit Weingeist von 86 Gewichtsprocenten mischt. 3 Vol. der eben erwähnten wässerigen Zuckerlösung bewirken selbst bei einmaligem Aufkochen mit 1 Vol. alkalischer (Fehling'scher) Kupferlösung (§ 79) keine Ausscheidung von Kupferoxydul und ebenso wenig wirkt der Rohrzucker reducirend auf Silbernitrat, Wismuttartrat oder Quecksilberjodid (s. bei Traubenzucker).

Die Auflösungen des Rohrzuckers drehen die Polarisationsebene nach rechts.

Bei 100° bleibt der Rohrzucker unverändert, bei 160° schmilzt er und erstarrt bei der Abkühlung zu einer rissigen, glasartigen schwach bräunlichen Masse, welche bei längerer Aufbewahrung wieder klein krystallinisch und daher trübe wird. Findet die Erhitzung des Zuckers unter Zusatz von etwas Wasser statt, so erhält man eine hygroscopische, nicht rissige, amorphe Masse, den sogenannten *Gerstenzucker*, welcher ebenfalls nach einiger Zeit wieder körnig-krystallinisches Gefüge annimmt.

Auf 180° erhitzt, spaltet sich der Rohrzucker in Traubenzucker (Dextrose) $C^6H^{12}O^6$ und Laevulosan $C^6H^{10}O^5$, von 220° ab verwandeln sich beide unter Entwickelung eigenthümlich riechender Dämpfe in *Caramel*, ein dunkelbraunes Gemenge verschiedener Körper, deren procentische Zusammensetzung der Formel $C^4H^6O^3$ zu entsprechen scheint. Der Caramel schmeckt bitterlich und ist unfähig, durch Wasseraufnahme wieder in Zucker überzugehen. In noch höherer Temperatur bläht sich der Zucker sehr stark auf und gibt sehr zahlreiche Producte,

Digitized by Google

namentlich Sumpfgas CH^4, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Aldehyd, Essigsäure, Aceton. Hierbei bleibt eine lockere, glänzende, nur schwer ganz zu verbrennende Kohle übrig.

Während der wasserfreie Traubenzucker sich in der Kälte ohne Färbung in concentrirter Schwefelsäure löst, färbt sich der Rohrzucker, selbst wenn man ihn als feines Pulver in geringer Menge auf kalte Schwefelsäure streut, nach einer Stunde schon braun, dann schwarz. Durch verdünnte Säure von weniger als 10 pC SO^4H^2 wird er rasch in der Wärme, langsamer in der Kälte in gleich viel Molecüle Traubenzucker und Laevulose (§ 80) zerlegt. Auch die übrigen Mineralsäuren so wie die stärkern organischen Säuren vermögen gleich zu wirken. Die Fermente führen den Rohrzucker ebenfalls in jene beiden Zuckerarten über, welche erst fähig sind, der Gährung zu unterliegen.

Wird der Zucker mit mässig concentrirten Mineralsäuren gekocht, so scheiden sich braune Flocken, die sogenannten *Huminsubstanzen* und *Ulminsubstanzen*, ab; Schwefelsäure von nur 2 pC Säuregehalt bräunt den Zucker schon bei 60°; ähnlich wirkt auch Oxalsäure, welche man mit Zuckerlösung im Wasserbade abdampft. Traubenzucker, Milchzucker und Gummi verhalten sich gleich. Auch durch siedende Aetzlauge wird der Rohrzucker braun und schwarz; Ammoniak, das man mit demselben in eine Röhre einschliesst und im Wasserbade erwärmt, färbt denselben ebenfalls braun.

Durch Kochen des Zuckers mit Salpetersäure von ungefähr $1{,}_{30}$ spec. Gewicht entstehen besonders Zuckersäure $C^4H^4(OH)^4\begin{cases}COOH\\COOH,\end{cases}$ Oxalsäure und Kohlensäure, auch Spuren von Weinsäure, neben den niedrigen Oxydationsstufen des Stickstoffes. Lässt man nur 3 Th. Salpetersäure von $1{,}_{25}$ auf 1 Th. Zucker einwirken und dabei die Temperatur 50° nicht überschreiten, so entsteht fast nur Zuckersäure und keine Oxalsäure.

Barytwasser gibt mit 50-procentiger Rohrzuckerlösung Krystalle $C^{12}H^{20}BaO^{11} + OH^2$; mischt man Zuckerlösung mit Kalkmilch, filtrirt, setzt noch mehr Zuckerlösung und Weingeist hinzu, so fällt die amorphe Verbindung $C^{12}H^{20}CaO^{11} + OH^2$ nieder, welche sich nach dem Trocknen wieder in Wasser auflöst, beim Erhitzen aber die Verbindung $C^{12}H^{16}Ca^3O^{11} + 3\,OH^2$ ausscheidet.

Zuckerlösungen wirken auf metallisches Blei und Bleioxyd ein; vermischt man Bleiessig mit soviel Ammoniak, als er ohne Trübung verträgt und tropft Zuckerlösung dazu, so erhält man den gallertartigen Niederschlag $C^{12}H^{18}Pb^2O^{11} + OH^2$, wel-

Digitized by Google

cher sich in kochendem Wasser auflöst und beim Erkalten in Krystallwarzen anschiesst.

Im Rohrzucker können die Wasserstoffatome von 8 Hydroxylgruppen durch Säureradicale vertreten werden, wodurch amorphe unlösliche Ester entstehen; Essigsäureanhydrid liefert bei 160° die Verbindung $C^{12} H^{14} (O C^2 H^3 O)^8 O^3$, welche durch Wasser in Invertzucker und Essigsäure zerlegt wird.

Prüfung. Weisse trockene Zuckersorten, wie sie zum pharmaceutischen Gebrauche allein zulässig sind, liefern mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser ohne Rückstand einen farblosen klaren, neutralen Syrup von den oben angegebenen Eigenschaften. Solchen Sorten, welche nicht vollkommen rein weiss sind, hilft die Industrie durch Zusatz geringer Mengen Ultramarin, Indigo, Smalte oder Berlinerblau nach, welche sich bei der Auflösung etwas grösserer Mengen Zucker allmählich, oft äusserst langsam, absetzen. Diese Zusätze können der Natur der Sache nach nur höchst unbedeutend sein, so dass sie kaum in Betracht kommen, wenn der Zucker sonst rein ist. Doch kann durch Ultramarin Schwefelwasserstoff entwickelt werden, wenn damit verunreinigter Zucker z. B. mit sauren Fruchtsäften verarbeitet wird.

Die Preisverhältnisse erlauben kaum einen betrügerischen Zusatz von Traubenzucker oder Milchzucker zu Rohrzucker bester Sorte, da diese Zuckerarten in genügender Reinheit gewöhnlich nicht billiger zu haben sind, als Rohrzucker. Gepulvertem Rohrzucker könnten allerdings z. B. billigere Traubenzuckersorten beigemischt werden. Dieselben wären durch ihr Reductionsvermögen (s. bei Traubenzucker) zu erkennen.

Tropft man zu einer kochenden, mit sehr wenig Ammoniak versetzten Rohrzuckerlösung eine Auflösung von 1 Silbernitrat in ungefähr 100 Th. Wasser, so entsteht keine Veränderung, aber bei Gegenwart von nur 2 pC Milchzucker oder Traubenrohrzucker färbt sich die Flüssigkeit braun und nach kurzem setzt sich daraus Silber ab.

Dextrin würde sich bei der Vermischung concentrirter Zuckerlösung mit Weingeist abscheiden und wäre nach dem Abtropfen und Abdunsten des Weingeistes mit Jodwasser zu prüfen, wodurch es eine röthliche bis violette Farbe annimmt.

Soll der Zucker quantitativ bestimmt werden, so muss man ihn in Invertzucker überführen und mit alkalischem Kupfertartrat titriren. Man löst eine genau zu bestimmende Menge Zucker (nicht viel mehr als 1 g) in ungefähr 150 cc Wasser, fügt 10 Tropfen Salzsäure von $1{,}_{11}$ sp. G. zu und erwärmt im Wasserbade eine halbe Stunde lang. Nach dem Erkalten neutrali-

Digitized by Google

sirt man mit Soda und verdünnt auf 200 cc. Verwendet man nun 10 cc FEHLING'scher Lösung, so zeigen diese $0{,}0475$ Rohrzucker an, welche in dem zur Titrirung verbrauchten Volum der obigen Zuckerlösung enthalten waren. Hieraus berechnet man den Gehalt der letztern. 1 Mol. Rohrzucker liefert bei der Inversion 1 Mol. Traubenzucker und 1 Mol. Laevulose:

$$\underset{342}{C^{12}H^{22}O^{11}} + \underset{18}{OH^2} = \underset{180}{C^6H^{12}O^6} . \underset{180}{C^6H^{12}O^6}$$

Laevulose wirkt gleich auf die alkalische Kupferlösung wie der Traubenzucker, daher der Verbrauch von 10 cc Lösung (nach p. 225) $0{,}050$ g Invertzucker anzeigt. Dieser Menge entsprechen $0{,}0475$ g Rohrzucker: $360 : 342 = 0{,}05 : 0{,}0475$.

Bei der Ausführung dieser Prüfung erwärmt man die Kupferlösung in einer Porzellanschale zum ruhigen Kochen, so dass nur der Grund derselben, nicht der Rand über der Flüssigkeit von einer schwachen Flamme getroffen wird, und bläst aus der Bürette langsam Zuckerlösung zu, so lange noch gelbgrünliche Wölkchen von Kupferoxydulhydrat erscheinen.

Geschichte. Das Zuckerrohr ist in Indien einheimisch und der Name Zucker selbst stammt aus der Sanskritsprache. Obwohl dem griechischen Alterthum nicht ganz unbekannt, gelangte der Zucker doch erst viel später, vermuthlich nur als Heilmittel, etwas regelmässiger nach Europa und wurde in den Mittelmeerländern auch erzeugt. Die Pharmacie des Mittelalters führte mehrere verschiedene Zuckersorten, z. B. maltesischen (Saccharum melitense), Saccharum Madeirense, lange Zeit auch solchen von der Insel S. Thomé im Busen von Guinea (Saccharum Thomasinum). Von dem arabischen Worte Kand abgeleitet, hiess, wie übrigens heute noch, eine Zuckersorte in grossen Krystallen Saccharum candum. Nach einem persischen Ausdrucke Tabarzadh, welcher eigentlich Steinsalz bedeutet, wurde Saccharum Tabarzed, vermuthlich dem Candiszucker sehr ähnlich, unterschieden. Bisweilen hiess der Zucker in grossen Krystallen, welche vielleicht in der That aus Indien kamen, geradezu Sal indum. Penidiumzucker hiess der Gerstenzucker, den man auch wohl durch Schmelzen mit etwas Weinstein in Folge theilweiser Inversion dauernder in amorphen Zustand übergeführt hatte. Kurz nach der Entdeckung Americas wurde das Zuckerrohr dorthin verpflanzt und heute liefert die neue Welt mehr Zucker als die Heimat des Zuckerrohres. OLIVIER DE SERRES hatte zwar 1705 den Zucker in der Runkelrübe erkannt, aber erst MARGGRAF gab 1747 den Anstoss zur Rübenzucker-Industrie.

Digitized by Google

ACHARD betrieb 1796 zuerst eine Rübenzuckerfabrik zu Kunern in Schlesien.

ZUCKERSYRUP. — SYRUPUS SIMPLEX.

Von dem arabischen Worte *Scherab*, Getränke, abgeleitet, bezeichnet man seit dem Mittelalter concentrirte Zuckerlösungen als Syrup. Von passendster Consistenz wird der einfache Syrup erhalten durch Auflösung von 64 bis 65 Th. Zucker in so viel Wasser, dass 100 Th. erhalten werden. Syrup nach ersterem Verhältnisse zeigt bei $17{,}5°$ ein spec. G. von $1{,}314$, Syrup von 65 pC ein solches von $1{,}320$. Nimmt man 18 Zucker auf 10 Wasser, so enthält der Syrup $64{,}28$ pC Zucker; sp. G. $= 1{,}315$. Da $35{,}72$ Wasser genügen, um $64{,}28$ Zucker aufzunehmen, so ist die Anwendung gelinder Wärme nur erforderlich, um die Arbeit zu beschleunigen, was bei der Temperatur des Wasserbades leicht erreicht wird. Das Aufkochen war üblich und nützlich in einer Zeit, wo der Zucker weniger rein zu haben war. Um den Syrup zu klären, setzte man dann wohl auch Eiweiss dazu. Durch längeres Kochen wird schon eine Inversion des Zuckers (s. oben) herbeigeführt, die Haltbarkeit des Syrups also insofern vermindert, als der Traubenzucker, nicht der Rohrzucker, direct in Gärung überzugehen im Stande ist.

Die übrigen Syrupe werden erhalten durch Auflösung bestimmter Mengen von Zucker in Flüssigkeiten, welche durch Aufguss oder Abkochung nach bestimmter Vorschrift eigens dargestellt werden. Gewöhnlich wird dasselbe Verhältniss des Zuckers zum Lösungsmittel genommen wie bei Syrupus simplex. Die vollkommene Klarheit der zusammengesetzten Syrupe muss durch vorherige Filtration der Flüssigkeiten erreicht werden, welche den Zucker aufnehmen sollen, nicht durch Kochen des Syrups. Am zweckmässigsten giesst man anfangs nur einen Theil der Flüssigkeit auf den Zucker und lässt ihn zerfallen, bevor die ganze Menge derselben beigefügt wird. Manche dieser Syrupe sind weit mehr geneigt, in Gärung zu gerathen, als die reine Zuckerlösung; sie müssen daher vor Luftzutritt geschützt, möglichst kühl aufbewahrt werden. So besonders der eiweisshaltige *Mandelsyrup*, der auch im Gegensatze zu den übrigen Syrupen seiner Natur nach nicht klar sein kann.

Dem *Himbeersyrup* wird bisweilen durch fremde Farben, besonders Anilinfarben, nachgeholfen. Manche solche Farben gehen beim Schütteln in Aether, Benzin oder Chloroform über, was bei dem Farbestoff der Himbeere nicht der Fall ist. Hin-

Digitized by Google

gegen zeigt sich derselbe der Salpetersäure von 1,18 spec. Gew. gegenüber sehr widerstandsfähig; ein Gemenge von gleichviel Himbeersyrup und Säure entfärbt sich erst nach Monaten. Durch 1 Th. Bleiessig verdünnt mit 2 Th. Weingeist, wird der Farbstoff von 1 Th. Himbeersyrup gefällt; das Filtrat ist nur roth gefärbt, wenn fremde Farbstoffe vorhanden sind.

§. 83. MILCHZUCKER — SACCHARUM LACTIS.

Vorkommen. Die Milch der Säugethiere enthält 3 bis 7 pC Milchzucker. Der westindische Baum *Achras Sapota* L, dessen als Obst sehr beliebte Frucht reich an Milchzucker sein soll, wäre das einzige Beispiel von dessen Vorkommen im Pflanzenreiche.

Darstellung. In grösserer Menge wird der Milchzucker in den Schweizerischen Kantonen Bern und Luzern aus Molken dargestellt, indem dieselben zunächst in den einzelnen Sennhütten zur Syrupsconsistenz eingedampft werden, worauf ein Theil des Zuckers auskrystallisirt und die Mutterlauge für sich weiter concentrirt wird. Die Rohwaare, Zuckersand genannt, ist von sehr wechselnder, oft ziemlich schlechter Beschaffenheit und wird durch einige wenige grössere Fabrikanten verarbeitet. Dieselben lösen den Rohzucker im doppelten Gewichte kochenden Wassers auf und beseitigen die Unreinigkeiten durch Abschäumen und durch geringen Zusatz von Alaun. Die concentrirte Zuckerlösung wird in kupfernen Kesseln zur Krystallisation hingesetzt, welche selbst im Spätjahr nur langsam von statten geht. An hölzerne Wände setzt sich der Milchzucker so fest an, dass dergleichen Gefässe zur Krystallisation untauglich sind. Indem man in die Kessel Holzstäbchen einhängt, erhält man grosse Krystall-Stalaktiten sowohl als dicke Krusten an den Wandungen. Dieser käufliche Milchzucker ist weiss oder von nur sehr schwach gelblicher Farbe, so dass er ohne weitere Reinigung benutzt werden kann. Durch Umkrystallisiren aus 3 Th. kochenden Wassers und Behandlung mit Kohle wird er völlig gereinigt.

Die Gesammtmenge des jährlich auf den Markt gelangenden Milchzuckers dürfte kaum 30 000 Kilogr. betragen.

Zusammensetzung:

	12 C	144	95,10
	22 H	22	
	11 O	176	
	OH^2	18	5,10
$C^{12}H^{22}O^{11}$ +	OH^2	360	100,00

Digitized by Google

Eigenschaften. Der Milchzucker bildet Krystalle des rhombischen Systems von 1,543 spec. Gew. bei 14°, deren Härte sich der des Kalkspaths nähert; zwischen den Zähnen krachen dieselben. Bei 15° löst sich der Milchzucker in 7 Th., bei 100° im gleichen Gewichte Wasser zu schwach süss schmeckenden Flüssigkeiten, welche nicht die Syrupsconsistenz gleich concentrirter Lösungen des Rohrzuckers oder Traubenzuckers zeigen und die Polarisationsebene nach rechts drehen. Ihr Drehungsvermögen ist nahezu demjenigen gekochter Traubenzuckerlösungen gleich, jedoch sehr von der Temperatur abhängig. Zu Reagentien verhalten sich die Milchzuckerlösungen wie die des Traubenzuckers; nur nimmt der Niederschlag, welchen die ersteren in ammoniakhaltigem Bleiessig erzeugen, beim Kochen nicht rothe Farbe an. In absolutem Alcohol ist der Milchzucker gar nicht und auch in verdünntem Weingeist nur wenig löslich.

Auf alkalisches Kupfertartrat wirkt der Milchzucker ähnlich wie der Traubenzucker. Zur Reduction des in 10 CC der § 79 angegebenen (FEHLING'schen) Lösung enthaltenen Kupferoxyds sind 0,067 Gr. Milchzucker, aber nur 0,050 Gr. Traubenzucker erforderlich.

Selbst bei langem Verweilen in der Temperatur des Wasserbades verändert sich der Milchzucker nicht; bei 130°, rascher bei 140°, verliert er ohne zu schmelzen 5 pC Wasser; die zurückbleibende Verbindung $C^{12} H^{22} O^{11}$ krystallisirt aus Wasser wieder als unveränderter Milchzucker, färbt sich aber für sich auf 150° bis 160° erhitzt gelblich bis bräunlich und wird zn *Lactocaramel* $C^{12} H^{20} O^{10}$, welches nicht wieder in Milchzucker zurückverwandelt werden kann. Streut man gepulverten Milchzucker auf concentrirte kalte Schwefelsäure, so färbt er sich anfangs nicht, nach und nach aber tritt, selbst bei 0° in offenem sowohl als in geschlossenem Gefässe Braunfärbung ein. Man kann sogar in der Kälte etwas grössere Mengen Milchzucker in die Säure eintragen, ohne dass sich das sogleich zu zähen Klumpen zusammenbackende Milchzuckerpulver färbt; aber nach wenigen Stunden wird das Gemenge schwarzbraun. Mit warmer Schwefelsäure färbt sich der Milchzucker rasch; er bildet damit keine Verbindung.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren, auch wohl unter dem Einflusse der Gärung wird der Milchzucker in Galactose *(Lactose)* und Traubenzucker zerlegt. Erstere ist leicht krystallisirbar und von gleicher Zusammensetzung wie der Traubenzucker. Durch Salpetersäure wird die Lactose zu Schleimsäure $C^4 H^4 (O H)^4 \begin{cases} COOH \\ COOH, \end{cases}$ der Traubenzucker zu Zuckersäure

Digitized by Google

oxydirt, welche mit der Schleimsäure isomer ist; da sich letztere in kaltem Wasser nicht auflöst, wohl aber die Zuckersäure, so sind diese beiden Säuren leicht zu trennen. Bei gleicher Behandlung des Rohrzuckers und des Traubenzuckers entsteht keine Schleimsäure. Werden Zuckersäure und Schleimsäure noch weiter mit Salpetersäure gekocht, so liefern sie Weinsäure und Oxalsäure.

Mit Chlornatrium verbindet sich der Milchzucker nicht, mit Essigsäureanhydrid zu dem Ester $C^{12} H^{14} (C^2 H^3 O)^8 O^{11}$.

Eine nur 10 pC Milchzucker enthaltende Lösung des Milchzuckers wird durch Hefe bei 30° in alcoholische Gärung versetzt, nachdem sie zuvor in Lactose und Traubenzucker verwandelt ist. Die gegorene Flüssigkeit besitzt einen eigenthümlichen Geruch und Geschmack, wenn nicht reine Milchzuckerlösung, sondern Molke dazu genommen wird, wie es der Fall ist bei der gegorenen Stutenmilch, dem *Kumis*. Auflösungen, welche reicher an Milchzucker sind, liefern besonders bei der in Gegenwart von Proteïnstoffen vor sich gehenden Gährung Milchsäure (§ 53), auch wohl Mannit.

Prüfung. Der Milchzucker ist so wenig löslich in kaltem Wasser, dass man ihm durch Schütteln mit möglichst kleinen Mengen Wasser Rohrzucker und Traubenzucker, welche ihm beigemischt wären, entziehen kann. Das hohe spec. Gewicht, der stark süsse Geschmack und die Syrupsconsistenz der Auflösung würden auf Rohrzucker deuten. Nach dem Eindampfen desselben wäre durch Auskochen mit wenig Alcohol von 85 Gewichtsprocenten der Traubenzucker auszuziehen und zurückbleibender Rohrzucker ferner an der nach einer Stunde eintretenden Schwärzung zu erkennen, welche er, in sehr feinem Pulver auf concentrirte Schwefelsäure gestreut, darbieten würde. Man kann in dieser Weise auch direct Rohrzucker in Milchzucker auffinden, selbst wenn von ersterem nur 4 pC beigemischt sind. Zu diesem Zwecke rührt man einige Decigramme des zu prüfenden Milchzuckers mit 2 Grammen concentrirter Schwefelsäure in einem Reagircylinder zusammen, welcher in kaltem Wasser steckt. Ein zweiter Cylinder wird in genau derselben Art mit reinem Milchzucker beschickt. Nach zwei Stunden ist der Milchzucker kaum gefärbt, die Säure hell braunröthlich, während die Milchzuckerklümpchen, welche auch nur 4 pC Rohrzucker enthalten haben, so gut wie die Säure braunschwarz gefärbt sind. Nach weitern zwei Stunden nimmt jedoch auch der reine Milchzucker die gleiche Farbe an.

Diese Prüfung kann ferner in nachstehender Art vervollständigt werden. Wird ein wenig Milchzucker mit concentrirter

Digitized by Google

Schwefelsäure in einer Porzellanschale zusammengerieben und eine Spur Veratrin beigefügt, so nimmt das Gemisch erst gelbe, dann rothe und endlich violettrothe Farbe an. Waren aber dem Milchzucker auch nur 4 pC Rohrzucker beigemischt, so bietet das Gemenge gelbe, grüne, blaue und erst zuletzt röthlich violette Färbungen dar. Traubenzucker verhält sich bei dieser Probe wie Rohrzucker.

Geschichte. Unter dem Namen Manna seu nitrum seri lactis wurde der Milchzucker 1619 zuerst von FABRIZIO BARTOLETTI in Bologna und Mantua bemerkt, 1684 von MICHAEL ETTMÜLLER in Leipzig dargestellt und durch den Venetianer LUIGI TESTI 1698 in die Medicin eingeführt. Im Kanton Bern in der Schweiz wurde schon 1766 Milchzucker in grösserer Menge fabricirt. KUNKEL zeigte gegen Ende des XVII. Jahrhunderts, dass sich aus Molke Weingeist gewinnen lasse, und J. G. GMELIN in Petersburg machte 1732 auf den Kumis der Kalmücken aufmerksam; bei den mongolischen Völkern Ostasiens waren Getränke aus gegorener Stutenmilch, sogar daraus destillirter Branntwein, im XIII. Jahrhundert und ohne Zweifel schon weit früher im Gebrauche.

§ 84. ARABIN. — GUMMI ARABICUM.

Das officinelle Gummi tritt in reichlicher Menge aus der Rinde von Acacia-Arten des obern Nilgebietes aus, vorzüglich in Kordofan an *Acacia Senegal* WILLD. (Acacia *Verek* GUILL. et PERROTTET), ohne dass man nöthig hätte, die Bäume anzuschneiden. Arabien liefert heutzutage kein Gummi, wohl aber Australien, das Capland, Senegambien; keine dieser Sorten stimmt aber völlig mit dem Kordofangummi, dem sogenannten arabischen Gummi oder *Arabin*, überein. Doch sind die Eigenschaften der schönsten Sorten des Senegalgummis, von der äusserlichen Verschiedenheit abgesehen, so übereinstimmend mit denen des arabischen (kordofanischen) Gummis, dass es als gleichwerthig zu erachten ist.

Das Gummi bildet in den ausgesuchtesten Stücken formlose, weisse, rundliche, weniger häufig wurmförmige Massen, deren Durchsichtigkeit nur durch die äusserst zahlreichen Risschen beeinträchtigt ist, welche besonders die äusseren Theile der Stücke durchsetzen. Diese bedingen die grosse Leichtigkeit mit welcher sich das Gummi, besonders nach dem Trocknen in gelinder Wärme, in kantige Splitter zerbröckeln

Digitized by Google

lässt. Geringere Sorten des Gummis bieten, abgesehen von fremden Beimengungen, bräunlich, gelblich oder röthlich gefärbte Stücke dar.

Zusammensetzung: Lufttrockenes Gummi:

12 C	144		
22 H	22	342	$86_{,137}$
11 O	176		
$3\,OH^2$	54	54	$13_{,63}$
$C^{12}H^{22}O^{11} + 3\,OH^2$		396	$100_{,00}$

bei 100° getrocknet:

12 C	144	$42_{,11}$
22 H	22	$6_{,14}$
11 O	176	$51_{,15}$
$C^{12}H^{22}O^{11}$	342	$100_{,10}$

Eigenschaften. Das specifische Gewicht des lufttrockenen Gummis ist = $1_{,487}$, das des rasch bei 100° getrockneten = $1_{,525}$; der Unterschied lässt sich durch Chloroform veranschaulichen, indem lufttrockenes Gummi darauf schwimmt, entwässertes untersinkt. Bei 100° gibt das Gummi $3\,OH^2$ ab und nimmt dieses Wasser unter den gewöhnlichen Umständen sehr bald wieder aus der Luft auf. Rührt man es nach dem Trocknen bei 100° mit dem dopoelten Gewichte Wasser zusammen, so tritt eine sehr merkliche Temperaturerhöhung ein. Lässt man das Gummi wochenlang im Wasserbade unter Abschluss oder bei Zutritt der Luft verweilen, so erweicht es anfangs etwas, wird dann sehr bröckelig, bräunt sich und entwickelt einen sehr schwachen empyreumatischen Geruch; bleibt es monatelang einer 98° durchaus nicht übersteigenden Temperatur ausgesetzt, so wird es zuletzt schwarz, ohne jedoch weiter an Gewicht zu verlieren. Während einiger Stunden auf 150° erhitzt, gibt bei 90° bis 100° getrocknetes Gummi OH^2 ab, so dass seine Formel nunmehr $C^6H^{10}O^5$ oder ein Multiplum davon ist. Hierbei büsst das Gummi einigermassen seine Löslichkeit ein; es quillt in Wasser auf, geht aber nicht mehr ganz in Lösung. 5 Theile unverändertes Gummi lösen sich bei 15° sehr langsam, ohne erhebliche Quellung oder Temperaturänderung in 4 Th. Wasser zu einem zähen Schleime, welcher blaue Lakmustinctur sehr entschieden röthet. Mit seinem doppelten Gewichte Wasser bildet bei 100° getrocknetes Gummi einen Schleim von $1_{,148}$ spec. Gew.; eine Auflösung in 3 Th. Wasser lässt sich eben noch gut filtriren.

Die Gummilösungen drehen die Polarisationsebene nach links. Ausnahmen siehe S. 245 und 256.

Digitized by Google

Das Gummi ist nur in wässerigen Flüssigkeiten löslich, von Glycerin werden Gummistückchen nicht aufgelöst, obwohl Gummischleim sich klar mit ersterem mischt und dieses Gemenge ohne Trübung eingedampft werden kann. Weingeist, welcher 52 oder mehr Gewichtsprocente Alcohol enthält, nimmt kein Gummi auf, schwächerer Weingeist zeigt ein im Verhältnisse des Wassergehaltes zunehmendes Lösungsvermögen.

Wässerige Auflösungen der Metallsalze erzeugen mit Ausnahme des Bleiessigs keine Niederschläge im Gummischleim. Die blauen Kupferlösungen nehmen mit demselben vermischt grüne Farbe an; verdünnt man eine solche Lösung bis eben zur Farblosigkeit, so wird sie auf Zusatz von Kali wieder blau. In concentrirten Lösungen entsteht ein gallertartiger blauer Niederschlag.

Mit Kupferoxydammoniak mischt sich concentrirte Gummilösung klar; sie veranlasst aber die Ausscheidung mancher Substanzen aus ihren Lösungen, z. B. der Silicate und Borate des Natriums; auch die Auflösungen von Ferrisalzen und Albumin werden durch Gummischleim gefällt. Mit neutralem Bleiacetat in wässeriger Lösung mischt sich derselbe in allen Verhältnissen klar und zwar auch dann, wenn die saure Reaction des Schleimes vorher, z. B. durch Digestion mit Kreide, beseitigt wurde. Bleiessig hingegen erzeugt einen Niederschlag $(C^{12}H^{21}O^{11})^2Pb$, welcher noch als deutliche Trübung, besonders beim Erwärmen erscheint, wenn auch nur noch 1 Theil Gummi in 10 000 Th. Wasser vorhanden ist. Beim Auswaschen mit kaltem Wasser zeigt sich der Niederschlag keineswegs unlöslich; man kann ihn mit Schwefelwasserstoff nicht zerlegen, da das Schwefelblei mit brauner Farbe in der ausgeschiedenen Arabinsäure suspendirt bleibt und durch das Filtrum geht. Ebenso verhält sich auch die Kupferverbindung.

Gummischleim wird selbst in der Wärme durch Aetzlauge nicht gebräunt. Der in alkalischem Kupfertartrat entstehende blaue Niederschlag färbt sich selbst bei Siedhitze in der Flüssigkeit weder schwarz noch roth; durch reines Gummi wird kein Kupferoxydul abgeschieden. Doch scheint in geringen Gummisorten eine Spur Traubenzucker vorzukommen.

Auch auf Wismuttartrat und Jodquecksilber (vergl. § 285) wirkt Gummilösung nicht reducirend.

Jod wird von Gummischleim in geringer Menge aufgenommen, indem er sich bräunlich färbt.

Streut man dünne Gummisplitter auf concentrirte Schwefelsäure, so färben sich die Säure und das Gummi in kürzester Zeit schwarz; ebenso wirkt Ammoniak, welches man in geschlossenem Rohre mit Gummi im Wasserbade erwärmt. Da-

Digitized by Google

gegen kann concentrirte Schwefelsäure mit Gummischleim überschichtet werden, ohne dass derselbe sich sogleich färbt. Nach einem Tage ist das Gemisch braun und nun ohne Trübung mit Weingeist mischbar.

Die ausgesuchtesten Stücke Gummi geben $2_{,7}$ bis 4 pC. Asche, aus Carbonaten des Calciums, Magnesiums und Kaliums bestehend; Phosphate fehlen. In Gummilösung lässt sich die Gegenwart des Calciums durch Neutralisation mit Ammoniak und Zusatz von Ammoniumoxalat darthun; im Filtrate wird hierauf durch Ammoniumphosphat Magnesium-Ammoniumphosphat gefällt. Wird concentrirter Gummischleim mit Essigsäure oder Salzsäure gemischt und der Dialyse unterworfen, so gelingt es, das Calcium und Magnesium aus dem Schleime wegzunehmen. Der letztere, durch Alcohol gefällt, ausgewaschen, bis er keine Essigsäure oder Salzsäure mehr enthält, löst sich nach dem Abpressen des Alcohols in Wasser zu einer stark sauren Flüssigkeit, welche nunmehr in Boraxlösung, Natriumsilicat, Eisenchlorid keine Niederschläge erzeugt. Wird diese saure Auflösung wieder durch Alcohol gefällt und der Niederschlag, den man als *Arabinsäure* bezeichnet, gepresst, so löst er sich in Wasser wieder auf; diese Lösung kann selbst mit Weingeist verdünnt werden ohne sich zu trüben. Trocknet man jedoch die Arabinsäure auch nur bei Mittelwärme oder bei 100°, so büsst sie ihre Löslichkeit ein; sie quillt dann im Wasser nur noch auf. Doch gelingt es, aus einem längere Zeit auf 100° erwärmten Gummischleime Arabinsäure abzuscheiden, welche selbst nach dem Trocknen im Wasserbade noch löslich bleibt. 100 Theile derselben werden neutralisirt durch $3_{,139}$ Th. K O H. Andererseits verliert die aus vorher erhitztem Gummi dargestellte Arabinsäure schon während des Auswaschens mit Alcohol die Fähigkeit, sich wieder in Wasser aufzulösen *(Metagummisäure)*.

Bei 100° getrocknet bildet die Arabinsäure eine farblose Masse von der Zusammensetzung $C^{12} H^{22} O^{11}$. Die unlösliche Form derselben löst sich in Wasser wieder auf, welches eine geringe Menge Kali, Natron, Baryt oder Kalk enthält. Die mit Hülfe des letztern dargestellte Lösung verhält sich wie Gummischleim. Das natürliche Gummi ist daher der Hauptsache nach als ein saures Calciumsalz der Arabinsäure zu betrachten. Eine Verbindung $(C^{12} H^{21} O^{11})^2 Ca + 3 (C^{12} H^{22} O^{11} + 5 O H^2)$ würde beim Einäschern $4_{,195}$ pC Calciumcarbonat hinterlassen, reichlich so viel als das Gummi in der That gibt. Demnach könnte es scheinen, als sei die Auflöslichkeit der Arabinsäure durch den Gehalt des Gummis an Calcium, Kalium und Magnesium bedingt; es gibt aber auch Gummiarten, welche bei fast völliger

Digitized by Google

Unlöslichkeit gleichwohl dieselbe Menge Asche liefern, wie das so leicht lösliche arabische Gummi.

Gummi wird durch Kochen mit Salpetersäure von ungefähr $1{,}_{25}$ sp. G. in Schleimsäure, Zuckersäure, Oxalsäure und Weinsäure übergefürt; das Maximum der Schleimsäure beträgt 17 pC des Gummis. Mit rauchender Salpetersäure liefert es esterartige, zum Theil in starkem Alcohol lösliche Verbindungen.

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erhält man aus dem Gummi neben unkrystallisirbarem Zucker die *Arabinose* $C^6H^{12}O^6$, eine in Krystallen des rhombischen Systems auftretende, rechts drehende Zuckerart. Lässt man sehr langsam concentrirten Gummischleim auf kalte concentrirte Schwefelsäure fliessen, so scheidet sich die unlösliche Form der Arabinsäure, die sogenannte Metagummisäure, an der Oberfläche aus.

Dem hier beschriebenen Arabin mehr oder weniger ähnliche Substanzen sind im Pflanzenreiche weit verbreitet. Es gibt Gummiarten, welche sich nur durch ein entgegengesetztes Rotationsvermögen unterscheiden; solche rechts drehende Gummiarten liefern durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure dieselbe Arabinose wie das gewöhnliche links drehende arabische Gummi. Andere dagegen quellen in Wasser nur auf; einzelne dieser letztern können löslich gemacht werden durch Erhitzung auf 100° oder durch Erwärmung mit alkalischem Wasser.

Manche Gummiarten unterscheiden sich wesentlich dadurch vom Arabin, dass sie durch neutrales essigsaures Blei schon stark gefällt werden; diesen als *Schleime* im engern Sinne bezeichneten Substanzen kommt, nach dem Trocknen bei 100°, die Formel $C^{12}H^{20}O^{10}$ zu, so z. B. dem Schleime der Althaeawurzel, des Leinsamens, Quittensamens. Auch jene Schleimarten, welche in wenig Wasser nur aufquellen, ohne sich zu lösen, wie Traganthschleim, das sogenannte Bassoragummi, sind gleich zusammengesetzt.

In Gummiharzen, z. B. in der Myrrhe, Asa foetida, kommen beide Arten von Gummi vor, ein durch neutrales Bleiacetat fällbarer Schleim sowohl, als auch ein Gummi, das erst durch Bleiessig gefällt werden kann.

GUMMISCHLEIM. — MUCILAGO GUMMI ARABICI.

Zum officinellen Gebrauche dient die Auflösung des Gummis in 2 Th. Wasser. Dasselbe wird in lufttrockenen Stücken verwendet, rasch mit wenig Wasser abgewaschen und vermittelst

Digitized by Google

einer passenden Einrichtung unter die Oberfläche des Wassers eingesenkt. Dadurch erreicht man bei gewöhnlicher Temperatur die Auflösung besser als durch Rühren oder Erwärmen. Ein Sieb aus feinem Messingdraht gibt selbst bei Wasserbadtemperatur in einigen Tagen kein Metall an den Schleim ab.

Dieser Schleim besitzt ein specifisches Gewicht von 1,136 bis 1,140 und zeigt das oben erwähnte Verhalten zu Reagentien; er ist dem Schimmeln auffallend wenig ausgesetzt, wenn er nicht weiter verdünnt wird. 10 g desselben erfordern zur Neutralisation durchschnittlich 11,5 cc Zehntelnormalnatronlösung; im WILD'schen Polaristrobometer drehte eine 50mm dicke Schicht dieses officinellen Schleimes 4,3° nach links.

Die Prüfung des Gummischleimes kann sich besonders auf Dextrin beziehen. Da dasselbe durch Jod gewöhnlich röthlich oder violett gefärbt wird, so zeigt eine dextrinhaltige Gummilösung, von welcher man eine Probe mit Jod und eine andere mit einer Auflösung von 1 Jod und 3 Jodkalium in 500 Wasser schüttelt, derartige Färbungen, welche gleich behandelte reine Gummilösung nicht darbietet. Beim Erwärmen einer Dextrinlösung mit alkalischem Kupfertartrat (§ 79) auf nur 80° wird Kupferoxydul ausgeschieden. Da bisweilen im Gummi Spuren reducirender Substanzen vorkommen, so muss diese Prüfung gleichzeitig mit einer Probe reinen Gummis ausgeführt werden. Man löst die zu prüfende Waare und die zuverlässig reine Probe in 4 Th. Wasser und mischt jede Lösung für sich vermittelst eines Glasstabes genau mit ungefähr 1/3 Volum alkalischem Kupfertartrat. Schon beim Stehen in der Kälte stellt sich der Unterschied bald sehr deutlich heraus, auch wenn nur wenige Procente Dextrin zugegen sind, noch mehr bei kurzem Verweilen im Wasserbad. Sollte hierbei auch das Gummi auf die Kupferlösung wirken, so scheidet sich doch nicht schön rothes Kupferoxydul aus. Dass die Kupferlösung für sich im Wasserbade keine Veränderung erleidet, muss ebenfalls durch einen gleichzeitigen Versuch festgestellt werden.

Geschichte. Das Gummi wurde im höchsten Alterthum, z. B. im XVII. Jahrhundert vor Chr., von den Aegyptern aus Nordostafrica geholt und in der Malerei verwendet; es hiess bei ihnen Kami, woraus die Griechen das Wort Kommi bildeten, welches den modernen Bezeichnungen zu Grunde liegt. Im frühen Mittelalter scheint es in der Pharmacie und Technik im ganzen wenig gebraucht worden zu sein. In der zweiten Hälfte des XV. Jahrhunderts begann das Senegalgummi nach Europa zu gelangen, wodurch wohl überhaupt der Anfang eines grössern Verbrauchs des Gummis, besonders auch in der Technik, angedeutet wird.

Digitized by Google

§ 85 STÄRKEMEHL. — AMYLUM.

Vorkommen und *Gewinnung*. Stärkemehl ist mit Ausnahme einzelner Abtheilungen der niedern Kryptogamen durch das ganze Pflanzenreich verbreitet und tritt in Wurzelbildungen (Knollen, Wurzelstöcken) von Phanerogamen, in den Früchten (Samen) der Getreidepflanzen und im Marke von Palmen so massenhaft auf, dass es leicht in genügender Reinheit aus den betreffenden Geweben herausgespült werden kann. Der feste Zellinhalt der Kartoffeln, des Reises und Weizens, des Markes der Sagopalmen, der Wurzelstöcke von Maranta, der Knollen von Manihot besteht zum weitaus grössten Theile aus Stärkemehl. Die Darstellung desselben gelingt um so vollständiger, je mehr die einzelnen Zellen zerrissen werden. Die weichen, saftigen Knollen und Wurzeln werden fein zerrieben, das Getreide in Wasser eingeweicht und zerquetscht, wodurch man nach dem Absieben gleichförmige breiige Massen erhält, aus welchen die Zellhäute durch Abschlämmen entfernt werden. Noch vollständigere Reinigung der Stärke, besonders auch von den Proteïnstoffen (Eiweiss, Kleber), erreicht man durch Herbeiführung der Gärung, von welcher das Stärkemehl bei richtiger Leitung des Processes kaum ergriffen wird. Dasselbe wird wiederholt mit Wasser angerührt, durch rasches Abziehen und Sieben von zufällig beigemischtem Sand und Erde getrennt, während leichtere und in Wasser lösliche Stoffe von dem bald zu Boden sinkenden Stärkemehle abgeschöpft werden.

Durch zweckmässige Aufeinanderfolge der einzelnen Theile dieser Behandlung gelingt es, das Stärkemehl sehr rein abzuscheiden. Schliesslich wird es bei einer 60° nicht überschreitenden Wärme getrocknet.

Zusammensetzung:

Bei 100° getrocknete Stärke:			Lufttrockene Stärke:		
6 C	72	44,44			
10 H	10	6,17	$2\,C^6H^{10}O^5$	324	85,8
5 O	80	49,39	$3\,OH^2$	54	14,2
$C^6H^{10}O^5$	162	100,00	$(C^6H^{10}O^5)^2 + 3\,OH^2$	378	100,0

Die Ergebnisse mancher Analysen stimmen besser mit folgenden Zahlen:

36 C	432	43,6			
62 H	62	6,3	$C^{36}H^{62}O^{31}$	990	82,1
31 O	496	50,1	$12\,OH^2$	216	17,9
	990	100,0		1206	100,0

Digitized by Google

Eigenschaften. Die Stärke ist ein glänzend weisses Pulver, in reinster Form ohne Geruch und Geschmack, durchschnittlich von $1{,}504$ spec. Gew., welches sich nach Beseitigung des Wassers auf $1{,}560$ erhöht.

Das Wasser tritt langsam aus beim Verweilen der Stärke über Schwefelsäure, rasch bei einer Temperatur von 100° bis 110°; es wird aber unter gewöhnlichen Umständen sehr bald und zwar, beim Anfeuchten grösserer Mengen, unter sehr fühlbarer Wärmeentwickelung, wieder aufgenommen, so dass es zum Wesen des Stärkemehles gehört, wie das Krystallwasser der in mathematisch bestimmten Formen auftretenden Körper zu diesen. Im Gegensatze zum Amylum enthält z. B. das sonst gleich zusammengesetzte Inulin keine gleich bleibende Menge Wasser.

Das Stärkemehl besteht aus Körnern, welche entweder annähernd einer Kugel oder der Eiform entsprechen, oder auch in Folge von Abplattung gerundete Scheiben oder durch zum Theil ebene Flächen und gerade Kanten begrenzte Kugelausschnitte oder völlig polyëdrische Körper darstellen. Letztere bilden häufig, in der Zelle zu mehreren fest aneinander gepresst, zusammengesetzte Körner. Seltener sind stabförmige oder Doppelkeulen zu vergleichende Körner, welche in keiner käuflichen Stärkesorte vorkommen. In den verschiedenen Pflanzen erreichen die Körner sehr ungleiche Grösse bis zu etwa $^1/_5$ mm. Der grösste Durchmesser der Stärkekörner aus der Kartoffel bleibt durchschnittlich wenig unter $^1/_{10}$ mm. Form und Grösse der Stärkekörner sind für manche Pflanzen bezeichnend.

Durch das Mikroskop unter Wasser betrachtet zeigen die etwas grössern Stärkekörner Schichten, welche nicht genau concentrisch um einen Punct (Nabel, Centralhöhle, Kernspalte) geordnet sind, der selbst bei kugeligen Formen nicht das Centrum der Masse einzunehmen pflegt. Die Schichten beruhen auf verschiedener Dichtigkeit des Kornes in seinen einzelnen Regionen und gelangen wohl deshalb zur Anschauung, weil sie ungleiche Mengen Wasser einzulagern vermögen und dadurch verschiedene Lichtbrechung darbieten. Diese Unterschiede machen sich andern Flüssigkeiten gegenüber nicht geltend; unter Oel oder Benzin z. B. lässt sich die Schichtung der Stärkekörner nicht erkennen.

Die grössern Stärkekörner bieten im polarisirten Lichte ein schwarzes Kreuz dar, dessen Arme sich im Mittelpuncte der Schichten kreuzen.

Im Schichtenbau spricht sich die hauptsächlichste Eigenthümlichkeit der Stärke aus; aus den Flüssigkeiten, welche Stärke aufzulösen vermögen, kann dieselbe nicht wieder in ge-

Digitized by Google

schichteter Form abgeschieden werden, so dass es strenge genommen kein Lösungsmittel für diese Substanz gibt.

Bei 100° entwässertes Stärkemehl kann in kleinen Mengen ohne sichtbare Veränderung auf 160° bis 200° erhitzt werden, zeigt sich aber nachher grösstentheils in Dextrin verwandelt. In noch höherer Temperatur entwickelt es unter Aufblähung Kohlensäure, Methan CH^4 (Sumpfgas), Essigsäure und andere Zersetzungsproducte und hinterlässt schliesslich bei vollständiger Verbrennung $^1/_4$ bis höchstens $^1/_2$ pC Asche; diese geringe Menge anorganischer Stoffe ist wohl kaum als wesentlicher Bestandtheil, sondern als unvermeidliche Einlagerung zu betrachten, da sich die Stärke im Pflanzensafte bildet, welcher auch anorganische Verbindungen enthält.

Durch Wasser von 60° bis 70° werden die Schichten des Stärkemehles gelockert, das Korn schwillt gewaltig auf und bei einer hinreichenden Menge Wasser erhält man einen gleichmässigen, trüben Schleim, den *Kleister*; bei Stärkesorten, die aus grössern Körnern bestehen, beginnt die Verkleisterung schon bei 60°, bei kleinern Körnern ist Erwärmung bis zu 70° erforderlich. Der Kleister ist selbst bei sehr grosser Verdünnung schwer filtrirbar, er trocknet zu einer sehr zähen, nicht mehr rein weissen, unförmlichen Masse ein.

Schüttelt man die Stärke in der Kälte anhaltend mit gesättigten Auflösungen gewisser in Wasser sehr reichlich löslicher, völlig neutraler Körper, so tritt ebenfalls eine Verflüssigung der Stärke ein. Derartige Substanzen sind z. B. Jodkalium, Jodnatrium, Chlorcalcium, essigsaures Natrium, salpetersaures Natrium, Chloralhydrat. Der durch dieselben erzeugte Stärkeschleim lässt sich nach allmählicher angemessener Verdünnung durch Absetzen vollständig klären und endlich filtriren; die Flüssigkeit dreht rechts. Die gelöste Substanz, *Amylogen*, kann durch Alcohol niedergeschlagen werden und löst sich nach dem Trocknen selbst in kochendem Wasser nicht wieder auf. Es gelingt nicht, die gesammte Menge der Stärke in Amylogen zu verwandeln.

Wird die Stärke mit ungefähr dem sechsfachen Gewichte verdünnter Schwefelsäure (15 pC SO^4H^2; $1{,}107$ sp. G.) oder Salzsäure (12 pC; $1{,}058$ sp. G.) geschüttelt, so tritt Lösung ein; der ungelöste Rückstand kann durch öfteres Abgiessen der Flüssigkeit und neuen Zusatz von Säure, allerdings erst nach sehr langer, bis auf zwei Jahre ausgedehnter Einwirkung auf 4 bis 5 pC herabgedrückt werden. Wird diese Behandlung auf kürzere Zeit, etwa auf drei Wochen beschränkt, die Flüssigkeit abgegossen und der reichliche Absatz mit Wasser, zuletzt mit

Digitized by Google

Alcohol gewaschen, so erhält man ein weisses Pulver, welches nach dem Trocknen von kaltem Wasser nicht gelöst wird. Durch kochendes Wasser lässt sich der grösste Theil desselben in Lösung bringen; diese Auflösung ist nach dem Erkalten klar und lässt die gelöste Substanz, das *Amylodextrin*, in mikroskopischen Scheibchen fallen, wenn die Flüssigkeit zum Gefrieren gebracht wird und wieder aufthaut. Auch kann das Amylodextrin durch Alcohol abgeschieden werden. In beiden Fällen erweist es sich unter dem Mikroskop bestimmt, doch nicht sehr deutlich krystallinisch.

Die durch Säuren von oben angegebener Concentration aus der Stärke weggeführte Substanz ist ebenfalls Amylodextrin, welches durch Alcohol gefällt werden kann, aber nach längerer Zeit verwandelt es sich in dieser Lösung in Dextrin und Zucker.

Das Amylodextrin löst sich kaum in kaltem Wasser auf, aber reichlich bei 60°; die Auflösung dreht die Polarisationsebene nach rechts, nimmt beim Schütteln mit Jod violette bis rothe Färbung an, wird im Gegensatze zum Stärkemehle durch Gerbsäure und Bleiessig nicht gefällt. Aus concentrirter Amylodextrinlösung, welche durch Jod roth oder violett gefärbt ist, fällt auf Zusatz von Säuren oder Salzen ein blauer Niederschlag heraus, während trockenes Amylodextrin sich mit Jod nicht färbt.

Das Amylodextrin ist gleich zusammengesetzt wie das Amylum, ebenso das Inulin, dessen Auflösung aber die Polarisationsebene nach links dreht und durch Jod nicht gefärbt wird. Sonst aber sind Amylodextrin und Inulin in vielen Beziehungen sehr ähnlich.

§. 86.

Bei 100° getrocknetes Amylum nimmt in Berührung mit Jod oder mit weingeistiger Jodlösung braune Farbe an, bringt man aber lufttrockenes oder mit Wasser befeuchtetes Stärkemehl mit Jod zusammen, so färbt es sich blau, auch die klare Auflösung des Amylogens oder des filtrirten Kleisters wird durch Jod blau gefärbt. Eine solche blaue klare Auflösung kann in geringer Menge eingetrocknet werden, ohne sich zu entfärben. Dennoch spricht die grosse Mehrzahl der Thatsachen dafür, dass die allerdings bedeutende Anziehung, welche das Stärkemehl auf Jod ausübt, nicht eigentlich chemischer Natur sei. Es gelingt in keiner Weise, *Jodstärke* von bestimmter Zusammensetzung darzustellen, welche als chemische Verbindung betrachtet werden kann. Das Jod dunstet leicht

Digitized by Google

ab und kann z. B. durch Weingeist weggewaschen werden. Auch wird die Farbe der Jodstärke durch Gegenwart von Jodwasserstoffsäure und anderer löslicher Jodverbindungen mehr oder weniger in roth oder gelb verwandelt. Durch manche Substanzen wird jede Färbung verhindert, so z. B. durch Chinin und durch Gerbsäure; das Jod wird wohl in diesen Fällen zu Jodwasserstoffsäure.

Der bei vollständig durchgeführter Behandlung der Stärke mit Säuren von oben erwähnter Concentration bleibende Rückstand färbt sich mit Jod nur noch gelb. Ebenso wirkt der Speichel lösend auf die Stärkekörner und hinterlässt einen Rückstand, welchem das Jod gelbe Farbe ertheilt. Man hat daraus geschlossen, dass das Stärkekorn aus zwei verschiedenen Substanzen aufgebaut sei, nämlich aus dem eigentlichen Amylumstoffe, *„Granulose"*, und einem mit der *Cellulose* näher verwandten oder identischen Körper. Wahrscheinlicher aber sind die Eigenschaften des Rückstandes, den man in den eben erwähnten Versuchen erhält, eben Folge der Behandlung mit Säuren oder Speichel. Das Ausbleiben der Blaufärbung ist kein ausreichender Grund, um jenen Rückstand als Cellulose zu betrachten; es gibt im Gegentheil gewisse Formen der Cellulose, wie z. B. das Lichenin, welche sich durch Jod blau färben.

Verdünnte Säuren, am besten Salzsäure, verwandeln das Stärkemehl bei Siedetemperatur bald vollständig in rechtsdrehenden Traubenzucker (Dextrose). Die Umwandlung von 3 g bei 100° getrockneter Stärke erfolgt z. B. in 3 Stunden, wenn man 20 cc Salzsäure von $1{,}125$ spec. Gew. und 200 cc Wasser anwendet und das verdunstende Wasser immer wieder ersetzt. Die hierbei entstehende Zuckermenge entspricht gut der oben in zweiter Linie erwähnten Formel für Stärkemehl:

$$\underset{990}{C^{36}H^{62}O^{31}} + 5\,OH^2 = 6\,\underset{1080}{C^6H^{12}O^6}$$

Starke organische Säuren, z. B. Oxalsäure und Weinsäure, vermögen das Amylum wie auch die verdünnten Mineralsäuren, doch weit langsamer, in Dextrin zu verwandeln und ähnlich wirken auch ätzende Alkalien, welche zunächst bedeutende Aufquellung herbeiführen.

Concentrirte Schwefelsäure löst in der Kälte das Stärkemehl ohne Färbung auf; es entsteht eine gepaarte Verbindung (Ester?) neben Dextrin und Zucker. Von kalter concentrirter Salpetersäure wird die Stärke rasch aufgenommen; beim Ver-

Digitized by Google

dünnen der Lösung mit Wasser fällt pulveriges *Xyloïdin* $C^6 H^9 (N O^2) O^5$ nieder. Mit Essigsäureanhydrid verbindet sich die Stärke bei 140° zu $C^6 H^7 (C^2 H^3 O)^3 O^5$, einer unlöslichen, durch verdünnte Alkalien leicht zerlegbaren Masse.

Kocht man Stärke mit Salpetersäure, so entstehen hauptsächlich Kohlensäure, Oxalsäure und Zuckersäure (p. 239), keine Weinsäure. Sie liefert auch Oxalsäure, nebst Essigsäure und Aceton ($CH^3 . CO . CH^3$) beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd.

Aus sehr verdünnten, klar filtrirten Auflösungen des Stärkemehles in Wasser fallen wenig characteristische Metallverbindungen derselben nieder, wenn man Barytwasser, Kalkwasser oder Bleiessig zusetzt.

§ 87. ARROWROOT-STÄRKE. — AMYLUM MARANTAE.

Bei aller Uebereinstimmung der Eigenschaften des Stärkemehles von verschiedenster Herkunft, zeigen sich doch auch unverkennbare Unterschiede nicht nur in Betreff der Gestalt der Körner. Dem aus Kartoffeln abgeschiedenen Amylum z. B. haftet ein besonderer Geruch an, welcher besonders beim Zusammenschütteln mit dem zehnfachen Gewichte 17procentiger Salzsäure ($1{,}083$ sp. G.) hervortritt.

Dasselbe wird bei dieser Behandlung schon in gewöhnlicher Temperatur bald schleimig. Kartoffelstärke gibt mit 90 Th. Wasser gekocht einen ziemlich steifen Kleister; ihre Körner sind sehr deutlich geschichtet und von leicht erkennbarer unregelmässiger, oft flachmuscheliger Gestalt, häufig $^1/_{10}$ mm Durchmesser erreichend.

In allen diesen Puncten weicht das Stärkemehl der Wurzelstöcke von *Maranta arundinacea* L und *M. indica* TUSSAC (Familie der Cannaceen) sehr stark ab. Die Körner entfernen sich nicht sehr von der Kugelgestalt und erreichen allerhöchstens $^1/_{20}$ mm. Mit 20 Theilen Wasser gekocht liefern sie einen erst nach dem Erkalten etwas steifen Kleister, aber mit 100 Th. Wasser nur einen dünnen durchsichtigen Schleim ohne erheblichen Geruch und Geschmack.

Mit Salzsäure von oben angegebener Verdünnung geschüttelt, entwickelt die Marantastärke keinen Geruch und wird erst nach längerem Zusammenschütteln oder Erhöhung der Temperatur auf 40° etwas schleimig. Die Geruchlosigkeit und Dünnflüssigkeit des Marantakleisters macht diese Stärke zu medicinischer Verwendung, besonders zum innerlichen Gebrauche geeigneter, als manche andere Sorten. Ebenso gut dient auch

Digitized by Google

das Amylum der *Curcuma leucorrhiza* ROXB. und *C. angustifolia* ROXB., welches aus runden Scheiben besteht, die sich von den Körnern der Marantastärke leicht unterscheiden lassen; diese Stärke findet sich als ostindisches Arrowootmehl im Handel.

Die Stärke der einheimischen Getreidearten liefert einen ebenso steifen, aber geruchlosen Kleister, wie die Kartoffelstärke. Microscopisch lässt sich die Stärke des *Weizens*, wie auch die des Roggens und der Gerste daran erkennen, dass sie aus zweierlei Körnern besteht, welche sich ohne zahlreiche Zwischenstufen durch die Grösse unterscheiden. Die Mehrzahl der Körner misst bei linsenförmiger Gestalt ungefähr 40 bis 50 Mikromillimeter (Tausendstel eines Millimeters) oder aber bei kugeliger Form nur $^1/_6$ bis $^1/_5$ so viel.

Die jetzt häufig im Handel vorkommende Stärke des *Reises* besteht aus 6 bis 7 Mikromill. messenden, kantig vieleckigen Körnchen, welche ziemlich fest aneinander haftend, grosse zusammengesetzte Körner darstellen. — Amylum der *Erbsen* und verwandter Hülsenfrüchte bildet eiförmige oder nierenförmige, 30 bis 80 Mikromill. lange Körner mit deutlicher Schichtung und sehr auffallender weiter Höhlung.

Geschichte. Wie PLINIUS und DIOSCORIDES berichten, erhielt das Stärkemehl den Namen Amylum mit Bezug auf den zu dessen Gewinnung entbehrlichen Mühlstein (ἀ-μύλος); es hiess damals auch wohl Katastaton (Absatz) und scheint zuerst auf Chios dargestellt worden zu sein. Die mittelalterliche Pharmacie beachtete es wenig, doch wurden regelmässig vier verschiedene Sorten gehalten, nämlich Stärke, *Faecula*, der Wurzeln oder Knollen von *Arum* maculatum L., *Bryonia* alba L., *Iris* florentina L. (bisweilen auch Iris Pseud-Acorus) und *Paeonia* officinalis L.

VAN LEEUWENHOEK erkannte 1716 die Schichtung der Getreidestärke, KIRCHHOFF (1811) beobachtete zuerst die Umwandlung derselben in Zucker. COLIN und GAULTIER DE CLAUBRY entdeckten im März 1814 die merkwürdige Fähigkeit des Amylums, das Jod mit blauer Farbe aufzunehmen.

Marantastärke wurde seit 1750 in Westindien benutzt und im Anfange des gegenwärtigen Jahrhunderts in die pharmaceutische Praxis eingeführt.

§ 88. DEXTRIN.

Das Stärkemehl wird nicht nur durch mässige Einwirkung anorganischer und organischer Säuren in Zucker übergeführt,

Digitized by Google

sondern auch durch Fermente verschiedener Art, namentlich auch durch die *Diastase.* Wenn zerriebenes Gerstenmalz mit 2 Theilen Wasser ausgezogen wird, so gehen Eiweiss und Diastase in Lösung; setzt man derselben ein gleiches Volum Weingeist zu, so fällt vorzüglich Eiweiss nieder und durch fernern Zusatz von Weingeist zum Filtrate erhält man die Diastase als flockigen Niederschlag, der sich leicht in das Filtrum zieht, aber mit dem Papier an der Luft getrocknet seine Wirksamkeit auf Stärke behält. Für sich getrocknet, bildet die Diastase ein weisses Pulver, das sich in Wasser löst und daraus durch Bleiessig nicht niedergeschlagen wird. Diastase ist kein reiner Körper; sie ist im Stande, sehr grosse Mengen Amylum umzuwandeln, besonders bei etwa 70°.

Durch keines der genannten Mittel wird die Stärke sofort und vollständig in Zucker übergeführt, sondern nur stufenweise. Das Amylogen ist ein erstes Zwischenglied dieser Veränderungen, ein zweites stellt das Amylodextrin dar und als ein drittes ist das Dextrin aufzufassen, welches sich schon so weit vom Amylum entfernt, dass es auch wohl als Dampfgummi, *Stärkegummi*, bezeichnet wird.

Zur *Darstellung* desselben dient in den meisten Fällen Kartoffelstärke, weniger häufig Getreidestärke. Die Dextrinbildung kann in einfachster Form durch Erhitzung der Stärke auf 160° bis 200° erreicht werden, aber dieses Product ist gelblich und deshalb zu manchen technischen Zwecken untauglich. Ein reineres Product liefert die Diastase, wenn man 5 Th. Gerstenmalz mit 400 Wasser auf 70° erwärmt und nach und nach 100 Th. Stärke einträgt. Sobald dieselbe verflüssigt ist, muss die gleichzeitig beginnende Zuckerbildung durch Aufkochen unterdrückt werden.

Das Eintrocknen dieser Dextrinlösung, sofern sie nicht sogleich als solche verwendet wird, ist umständlich, so dass zur Fabrikation transportfähigen trockenen Dextrins im grössten Masstabe Salpetersäure benutzt wird. Man durchfeuchtet 2000 Theile Stärke mit 600 Th. Wasser, welches 5 Th. Salpetersäure von $1{,}333$ spec. Gew. enthält, so dass daraus Tafeln oder Kuchen hergestellt werden können, die man an der Luft trocknet, dann einem allmählich auf 80° erwärmten Luftstrome aussetzt und endlich zerreibt, siebt und das Pulver zuletzt während 1 bis 2 Stunden auf 110° erhitzt.

Diesem Verfahren gegenüber bietet die von Pharmacopoea Germanica vorgeschriebene Methode vermittelst Oxalsäure keine Vorzüge.

Digitized by Google

Die *Zusammensetzung* des Dextrins ist die des Stärkemehles.

Eigenschaften. Nach der letzten Methode dargestelltes Dextrin unterscheidet sich äusserlich nicht vom Stärkemehl, aus der vermittelst Diastase erhaltenen Lösung erhält man es durch Eindampfen in gummiähnlicher Masse. Das durch Rösten erhaltene Dextrin (Röstgummi) ist ein gelbliches Pulver.

Das Dextrin der erstern Art besitzt das gleiche specifische Gewicht wie die Stärke, wird an der Luft etwas feucht und löst sich in weniger als seinem Gewichte Wasser auf. Mit gleich viel Wasser liefert es eine geruchlose, neutrale, ziemlich klare Lösung von fadem oder doch nur sehr schwach süsslichem Geschmacke.

Das durch Rösten erhaltene Dextrin gibt eine braune Lösung von eigenthümlichem nicht unangenehmem Geschmacke.

Die Auflösungen des Dextrins sind von sehr schleimiger Beschaffenheit und nicht geringerem Klebevermögen als Gummischleim. Im Gegensatz zu letzterem dreht jedoch die Dextrinlösung die Polorisationsebene nach rechts, reagirt nicht sauer, wird durch Bleiessig und alkalisches Kupfertartrat nicht gefällt, durch Borax, Eisenchlorid oder Wasserglas nicht verdickt und liefert durch Kochen mit Salpetersäure Oxalsäure und Zuckersäure, aber keine Schleimsäure.

Schüttelt man Dextrinlösung mit Jod, so nimmt sie eine gelbe bis röthliche Farbe an; das gelöste Jod geht bei Zusatz von Stärke an diese über, daher sich Dextrin, welches noch Stärkemehl enthält, blau färbt. Eine kleine Menge Jod wird jedoch von der Dextrinlösung aufgenommen, ohne dass eine Färbung eintritt; man muss bei genauer Prüfung auf Stärke erst die Sättigung der Flüssigkeit mit Jod abwarten und durch gelegentliches Aufschütteln des Jodpulvers befördern.

Dextrinlösung lässt sich mit alkalischem Kupfertartrat ohne Veränderung mischen, aber nach längerem Stehen oder bei Erwärmung auf 80° wird Zucker gebildet und Kupferoxydul ausgeschieden. Durch verdünnte Säuren und längere Einwirkung der Diastase wird das Dextrin ganz in Traubenzucker verwandelt und dann erst gährungsfähig. Die wässerige concentrirte Dextrinlösung verträgt weit reichlicheren Zusatz von Alcohol oder von Eisessig ohne gefällt zu werden, als die entsprechenden Auflösungen von Amylogen, Amylodextrin oder Gummi, obwohl das Dextrin in Alcohol und Eisessig unlöslich ist.

Dextrinlösungen werden durch Gerbsäure nicht gefällt, sofern sie frei von Stärke sind; mit heisser alcoholischer Barytlösung

Digitized by Google

liefern sie eine unlösliche Baryumverbindung. Essigsäureanhydrid gibt bei 150° mit dem Dextrin die amorphe, in Eisessig, nicht in Wasser noch in Weingeist lösliche Verbindung $C^6 H^7 (C^2 H^3 O)^3 O^5$.

Prüfung. Auf anorganische Stoffe wird das Dextrin durch Einäscherung, zuletzt unter schwacher Befeuchtung mit Salpetersäure geprüft; der Rückstand darf $^1/_2$ pC. nicht übersteigen. Geringe Menge von Amylum, welche bei der Auflösung des Dextrins im doppelten Gewichte Wasser zurückbleiben, sind der pharmaceutischen Verwendung kaum hinderlich, Traubenzucker wird durch kochenden Weingeist ausgezogen und nach dem Verjagen desselben an seinem kräftigen Reductionsvermögen leicht erkannt.

Geschichte. VAUQUELIN waren schon 1811 die Veränderungen aufgefallen, welche das Stärkemehl beim Rösten erleidet; das Product wurde 1833 durch BIOT und PERSOZ als Dextrin von Gummi unterschieden, was heutzutage in sofern nicht zutrifft, als jetzt auch rechts drehendes Gummi bekannt ist. Das wiederholt angenommene Vorkommen des Dextrins in der Natur ist noch fraglich.

§ 89. SCHIESSBAUMWOLLE. — PYROXYLINUM.

Die pflanzlichen Zellwandungen bestehen in reinster Form aus Zellstoff, *Cellulose*, $C^6 H^{10} O^5 = C^6 H^7 O^2 (OH)^3$, welche jedoch durch oft überwiegende Einlagerungen organischer und mineralischer Stoffe und besonders durch Verdichtung sehr weit auseinandergehende Eigenschaften darbietet. Eine Form derselben, das sogenannte Lichenin, ist in kochendem Wasser löslich, färbt sich, in befeuchtetem Zustande mit Jod bestreut, blau wie das Amylum und löst sich in Kupferoxydammoniak (erhalten durch Schütteln von Ammoniak von 0,96 spec. Gew. mit Kupferspänen unter Zusatz von sehr wenig Salmiak) reichlich auf. Diese Eigenschaften fehlen den stark verdickten Zellwänden, z. B. dem Holze, den Steinschalen mancher Samen, lassen sich aber denselben durch Behandlung mit Reagentien ertheilen. Eine der reinsten Formen der Cellulose stellen die Haare der Samenschale der *Gossypium*-Arten, die *Baumwolle*, dar. Sie löst sich in Kupferoxydammoniak und nimmt mit Jod eine blaue Farbe zwar nicht sofort an, wohl aber, wenn sie zuerst mit concentrirter Schwefelsäure getränkt wird.

Digitized by Google

Wie die übrigen Kohlehydrate ist auch die reine Cellulose im Stande, mit Salpetersäure und mit Essigsäureanhydrid Ester zu bilden; die erstern sind die *Schiessbaumwolle* und die *Collodiumwolle.* Wird Baumwolle durch Waschen mit warmer Aetzlauge von ausserlich anhaftenden Unreinigkeiten befreit und wieder getrocknet, 10 bis 15 Minuten lang mit einem Gemenge von gleich viel concentrirter Schwefelsäure ($1{,}840$ spec. Gew.) und rauchender Salpetersäure ($1{,}525$) durchtränkt, ausgewaschen und langsam unter 100° getrocknet, so hat sie ohne Formveränderung wesentlich andere Eigenschaften erhalten; sie ist zu *Schiessbaumwolle* geworden, welche sich durch Wasserstoff, den man z. B. aus Eisenspänen und Essigsäure entwickelt, oder durch Eisenchlorürlösung wieder in Baumwolle zurückführen lässt. Die Schiessbaumwolle ist in Kupferoxydammoniak löslich, auch in kochender concentrirter Lösung von Zinnoxydulnatron, von welcher die Baumwolle selbst nicht aufgenommen wird.

Die Zusammensetzung der Schiessbaumwolle entspricht meist der Formel $C^6 H^7 (N O^2)^3 O^5 = C^6 H^7 O^2 (O . N O^2)^3$, es gibt aber auch höher nitrirte Verbindungen, z. B. $C^6 H^5 (N O^2)^5 O^5$.

Schiessbaumwolle langsam auf 250° erhitzt, verbrennt ruhig, explodirt aber heftig, wenn man sie rasch auf 150° erhitzt oder mit einem glühenden Körper berührt. 1000 g Schiessbaumwolle liefern beim Verpuffen 800 Liter Gas, welches in Volumprocenten durchschnittlich besteht aus: Kohlenoxyd 30, Wasser 23, Kohlensäure 20, Methan CH^4 (Sumpfgas) 10, Stickoxyd 9, Stickstoff 8. Die Wirkung der Schiessbaumwolle ist ungefähr viermal bedeutender, als die des Schiesspulvers, aber weit geringer, als diejenige des Nitroglycerins, indem 1000 g des letztern 6500 Liter Gas geben. Als Sprengmittel ist die Schiessbaumwolle durch das Nitroglycerin (p. 118) verdrängt worden und hat ihrerseits, wegen verschedener Unbequemlichkeiten in der Anwendung, nicht vermocht, sich in der Waffentechnik einzubürgern, ausgenommen zur Füllung der Torpedos. Zu diesem Zwecke wird sie in feuchtem Zustande zerkleinert, gespresst und gekörnt.

§ 90. COLLODIUM.

Der Cellulosesalpetereester erhält bei anderer Darstellungsweise die Eigenschaft, sich in alcoholischem Aether zu Collodium aufzulösen. Eine solche Collodiumwolle entsteht, wenn

Digitized by Google

man 1 Th. Baumwolle 24 Stunden lang bei höchstens 50° in 31 Th. Schwefelsäure (1,835 sp. G.) liegen lässt, in welche, ohne jene Temperatur bedeutend zu überschreiten, 20 Th. Kaliumsalpeter allmählich eingerührt worden waren. Das Product scheint in diesem Falle wesentlich $C^6 H^8 O^2 (O . N O^2)^3$ zu sein; die Ausbeute an getrockneter Collodiumwolle beträgt 155 bis 178 pC. Manche andere Vorschriften, darunter auch die der Pharmacopoea Germanica, führen nicht so gut zum Ziele.

Nach dem vollständigen Auswaschen an der Luft, nicht in der Wärme, leicht getrocknete und mit Weingeist durchfeuchtete Collodiumwolle löst sich in einem Gemenge von 3 Theilen Aether und 2 Th. absoluten Alcohols fast ohne Rückstand zu einer opalisirenden schleimigen Flüssigkeit, welche nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein sehr zähes durchsichtiges, sehr stark einschrumpfendes Häutchen hinterlässt. Durch längere Aufbewahrung wird die Collodiumwolle weniger löslich und die Zähigkeit der nach dem Eintrocknen des Collodiums zurückbleibenden Haut ist sehr abhängig von der Art der Auflösung. In Essigäther löst sich die nitrirte Baumwolle reichlicher als in Aether-Alcohol, aber diese Flüssigkeit gibt keine zu chirurgischen Zwecken brauchbare Haut. Verminderung und Verdünnung des Alcohols beeinträchtigt ebenfalls die Festigkeit der Haut; in einem Gemenge von 22 Aether und nur 3 Weingeist (0,830 sp. G.) gelöste Collodiumwolle gibt eine weniger gute Haut. Da die erstere nicht unabänderlich die gleiche Zusammentzung hat, so ist auch die Menge des Lösungsmittels nicht von vornherein bestimmbar; es kommt nur darauf an, eine Auflösung von jener Consistenz zu erhalten, welche für die chirurgische Handhabung wünschenswerth ist. 20 bis 30 Theile gutes Collodium hinterlassen beim Verdunsten 1 Th. Rückstand.

Das Collodium mischt sich mit ätherischen und alcoholischen Flüssigkeiten und fetten Ölen, so dass man ihm durch derartige Zusätze noch gewisse andere Eigenschaften zu besondern Zwecken ertheilen kann. Solche Präparate sind das blasenziehende Collodium und das mit Canadabalsam oder Ricinusöl versetzte Collodium elasticum. — Von höchster Reinheit muss das in der Photographie in grosser Menge zur Fixirung des Lichtbildes zur Anwendung kommende Collodium sein.

Durch Wasser wird der Salpetersäure-Celluloseester aus dem Collodium gefällt; der Niederschlag löst sich nach dem Abtropfen und leichten Trocknen wieder in den oben genannten Lösungsmitteln.

Wenn man Baumwolle in kalter concentrirter Salpetersäure (1,50 sp. G.) auflöst, so fällt bei Verdünnung mit Wasser ein

Digitized by Google

Ester heraus, welcher die Gruppe ($O.NO^2$) nur einmal zu enthalten scheint, also dem Xyloïdin aus Stärkemehl (§ 86) gleich zusammengesetzt wäre; beide sollen so dargestellt werden können, dass sie sich in Aetheralcohol lösen.

Geschichte. Das Xyloïdin aus Stärke ist 1833 von BRACONNOT entdeckt worden, PELOUZE bereitete 1838 aus Baumwolle und Papier die entsprechenden explosiven Körper. SCHÖNBEIN versuchte seit Anfang des Jahres 1846 die Schiessbaumwolle technisch zu verwerthen und die alsbald auch von BÖTTGER ermittelte Darstellungsweise, im Einverständnisse mit diesem, geheim zu halten. Sowohl OTTO als W. KNOP jedoch erkannten noch im gleichen Jahre die Natur der Schiesswolle und veröffentlichten ihre Darstellung. Ebenfalls 1846 bemerkten MÉNARD und FLORIS DOMONTE in Paris, dass die Schiessbaumwolle in alcoholhaltigem Aether aufgelöst werden kann und RICHIER fand gleichzeitig, dass Methylessigester nnd Aethylessigester gleich wirken. Der Stud. med. MAYNARD und Dr. BIGELOW in Boston führten 1848 das Collodium unter diesem Namen in die ärztliche Praxis ein.

X. GRUPPE DER HARZE.

§ 91. JALAPENHARZ.

Darstellung. Hauptbestandtheil des Milchsaftes der Jalapenwinde, *Ipomoea Purga* HAYNE, ist das *Convolvulin* oder Jalapenharz. Durch Ausziehen der Jalapenknollen mit Weingeist erhält man im besten Falle 18 pC desselben. Man weicht die Knollen in Wasser ein, wodurch braun gefärbte Stoffe, Zucker und Gummi, aber kein Convolvulin, weggeführt werden, zerschneidet und zerquetscht sie, lässt das Wasser nach kurzer Zeit ablaufen und erwärmt den feuchten Brei mit doppelt so viel Weingeist ($0{,}830$ spec. Gew.), als Jalape genommen worden war. Nach dem Abgiessen und Auspressen wird das Ausziehen mit verdünntem Weingeiste ($0{,}890$ spec. Gew.) wiederholt, die ganze Flüssigkeit mit gleichviel Wasser versetzt und der Alcohol abdestillirt; im Rückstande findet sich das Convolvulin als braune schmierige Masse unter dem Wasser. Letzteres wird abgegossen und das Convolvulin mit frischem Wasser erwärmt, so lange dieses sich noch färbt. Endlich wird das

Digitized by Google

Harz auf dem Wasserbade getrocknet, bis es sich in brüchige, nicht mehr zusammenfliessende Stangen formen lässt, welche vollkommen ausgetrocknet das dunkelbraune officinelle Jalapenharz darstellen.

Eigenschaften. Dasselbe schmilzt bei 150°, wird aber schon unter 100° flüssig, so lange es noch Wasser einschliesst. Es besitzt einen schwachen eigenthümlichen Geruch, widerlich kratzenden Geschmack und reagirt schwach sauer. Von den eigentlichen Harzen unterscheidet es sich ebenso sehr durch seine Glycosidnatur, wie durch Löslichkeit in 2 Theilen verdünnten Weingeistes von 0,890 spec. Gew. und durch fast völlige Unlöslichkeit in Nelkenöl, Terpenthinöl, Benzin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Äther. Dagegen ist es löslich in kalter Salpetersäure, Essigsäure, und in Kali, Natron und Barytwasser, langsamer in Ammoniak. Die alkalischen Lösungen können mit Säure übersättigt werden, ohne dass ein Niederschlag entsteht.

Durch wiederholte Fällung mit Wasser aus alcoholischer Lösung und Digestion der letztern mit Thierkohle kann das Convolvulin vollkommen entfärbt werden. Im doppelten Gewichte Weingeist gelöst, lenkt dasselbe die Rotationsebene des polarisirten Lichtes nach links ab.

Convolvulin kommt bis zu 8 pC vor in den Samen der ostindischen *Pharbitis Nil* CHOISY, Familie der Convolvulaceen.

Zusammensetzung. Reines Convolvulin besteht aus

31 C	372	54,9
50 H	50	7,4
16 O	256	37,7
$C^{31}H^{50}O^{16}$	678	100,0

Zersetzungen. Durch Auflösung in wässerigen fixen Alkalien wird das Convolvulin in Convolvulinsäure übergeführt, z. B. durch kochendes Barytwasser:

$$2\,(C^{31}H^{50}O^{16}) + BaO^2H^2 + OH^2 = C^{62}H^{104}BaO^{35}$$

Convolvulinsaures Baryum

Fällt man nach dem Erkalten den Baryt mit verdünnter, etwas überschüssiger Schwefelsäure, nimmt den Ueberschuss der Säure durch Digestion mit frisch gefälltem Bleicarbonat weg, filtrirt und fällt mit aufgelöstes Blei durch Schwefelwasserstoff, so hinterlässt das Filtrat beim Abdampfen *Convolvulinsäure* als amorphe sehr hygroscopische, in Wasser und Weingeist, nicht in Äther lösliche Masse. Ihre stark sauer reagirende, bittere und nach Quitten riechende Lösung gibt mit Bleizucker erst

Digitized by Google

nach Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag. Convolvulinsäure bei 35° bis 40° mit Emulsin in wässeriger Lösung zusammengestellt oder mit mässig verdünnten Mineralsäuren digerirt, zerfällt unter Wasseraufnahme in Zucker und Convolvulinolsäure:

$$\underset{\text{Convolvulinsäure}}{C^{62}H^{106}O^{35}} . 7\,OH^2 = 6\,\underset{\text{Zucker}}{C^6H^{12}O^6} . 2\,\underset{\text{Convolvulinolsäure}}{C^{13}H^{24}O^3}$$

Auch Convolvulin selbst wird durch Mineralsäuren gespalten, am besten indem man seine alcoholische Lösung mit Chlorwasserstoff sättigt:

$$C^{31}H^{50}O^{16} . 5\,OH^2 = 3\,C^6H^{12}O^6 . C^{13}H^{24}O^3$$

Kocht man Convolvulinolsäure oder Convolvulinol mit Barytwasser, so krystallisirt beim Erkalten das Salz $Ba(C^{13}H^{23}O^3)^2 + OH^2$ heraus, welches sich aus kochendem verdünntem Weingeist umkrystallisiren lässt. Aus demselben ist die *Convolvulinolsäure* leicht frei zu machen und aus verdünntem Weingeist umzukrystallisiren. Hierbei erhält man das Hydrat $2(C^{13}H^{24}O^3) + OH^2$, dessen (als *Convolvulinol* bezeichnete) Krystalle bei 39° schmelzen, während die entwässerte Säure sich bei 42,5° verflüssigt.

Die Zusammensetzung der Convolvulinolsäure entspricht der Formel $C^nH^{2n-2}O^3$, wonach sie homolog mit der Ricinölsäure erscheint.

Convolvulin und seine Derivate werden von starker Salpetersäure zu Kohlensäure und Oxalsäure oxydirt; ausserdem tritt auch eine geringe Menge Sebacinsäure $C^{10}H^{18}O^4$ (vergl. § 66) auf, welche man anfangs für eine eigenthümliche Säure (Ipomsäure) gehalten hatte.

Prüfung. Eine weingeistige Lösung von entfärbtem Convolvulin wird auch nach Verdünnung mit Wasser durch neutrale weingeistige Bleizuckerlösung nicht gefällt, wohl aber würde ein Niederschlag entstehen, wenn gewisse Harze beigemengt wären. Das braune officinelle Jalapenharz kann mit Colophonium oder Guaiakharz verfälscht sein, welche sich auffinden lassen, indem man das Harz in warmer Aetzlauge löst und die Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt, wodurch Colophonium sowohl als Guaiakharz niedergeschlagen werden, während reines Convolvulin unter diesen Umständen als Convolvulinsäure gelöst bleibt und höchstens eine Trübung veranlassen kann. Wird der Niederschlag gesammelt, getrocknet und mit Schwefelkohlenstoff digerirt, so geht Colophonium in Lösung und Guaiakharz bleibt zurück. Tränkt man einen mit sehr verdünnter

Digitized by Google

Kupfervitriollösung (1 in 2000 Wasser) befeuchteten und getrockneten Papierstreifen mit der weingeistigen Lösung des Gnaiakharzes, so wird er schön blau, wenn man ihn mit verdünnter Schwefelcyankaliumlösung betupft.

Aus der Orizabawurzel, den sogenannten Jalapastengeln, wird ein dem Convolvulin sehr ähnlicher Körper, *Orizabin* oder *Jalapin* erhalten, der etwas weniger wirksam ist. Er unterscheidet sich dadurch, dass er in Aether und Benzin leicht löslich ist. Das Jalapenharz (Convolvulin) scheint bisweilen in den Jalapenknollen von einigen wenigen Procenten dieses Orizabins begleitet zu sein, wäre also erst dann zu verwerfen, wenn es an Aether mehr abgibt, z. B. 4 pC.

Geschichte. In den deutschen Apotheken ist das Jalapenharz seit der Mitte des XVII. Jahrhunderts dargestellt worden.

§ 92. SCAMMONIAHARZ.

Die Wurzel des im östlichen Mittelmeergebiete, besonders in Kleinasien, einheimischen *Convolvulus Scammonia* L. liefert bei gleicher Behandlung wie die Jalapenknollen ungefähr 5 pC Harz; die derbere holzige Beschaffenheit der Scammoniawurzel legt ihre vorherige Einweichung in Wasser weniger nahe.

Das dunkelbraune officinelle Scammonium sieht dem rohen Convolvulin gleich und kann ebenfalls als farblose amorphe Masse erhalten werden, was jedoch zum medicinischen Gebrauche unnöthig ist.

Das Scammonium ist in denselben Flüssigkeiten löslich, wie das Jalapenharz, ausserdem aber auch in Benzin, Chloroform und Aether. Sein Rotationsvermögen ist grösser, als das des Convoululins.

Zusammensetzung. Das reine Scammonium besteht aus:

34 C	408	56,6
56 H	56	7,8
16 O	256	35,6
$C^{34}H^{56}O^{16}$	720	100,0

Von dem Convolvulin unterscheidet es sich daher durch einen Mehrgehalt von 3 (CH^2); es wird als *Jalapin* oder *Orizabin* bezeichnet, weil es zuerst in der Orizabawurzel, den sogenannten Jalapenstengeln von *Ipomoea orizabensis* LEDANOIS gefunden wurde.

Zersetzungen des Orizabins (Jalapins). Dasselbe ist homolog mit dem Convolvulin, beide entsprechen der allgemeinen

Digitized by Google

Formel $C^n H^{2n-12} O^{16}$. Das Orizabin zeigt in der That ein genau entsprechendes Verhalten und liefert unter den gleichen Umständen Derivate, welche jeweilen um 3 (CH^2) resp. 6 (CH^2) reicher sind, als die Abkömmlinge des Convolvulins, nämlich:

Orizabinsäure (Jalapinsäure) $C^{68} H^{118} O^{35}$, amorph, hygroscopisch, wenig in Aether löslich,
Orizabinolsäure (Jalapinolsäure) $C^{16} H^{30} O^3$, bei 64° schmelzende Krystalle, in Aether gut löslich,
Orizabinolsäurehydrat (Jalapinol) $2 (C^{16} H^{30} O^3) + O H^2$, bei 62° schmelzende Krystalle, leicht in Aether löslich,

Bei der Spaltung der Orizabinsäure mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure entsteht bei kürzerer Einwirkung ausser Orizabinolsäure auch etwas Alphaorizabinsäure oder Alphajalapinsäure $C^{28} H^{50} O^{13}$, deren bei 80° schmelzende Krystalle in Aether und Weingeist sehr leicht, in kochendem Wasser weniger löslich sind. Die Entstehung dieser Säure erklärt sich in folgender Weise:

$$\underset{\text{Orizabinsäure}}{C^{68} H^{118} O^{35}} + 3\, O H^2 = 2\, \underset{\text{Zucker}}{C^6 H^{12} O^6} \cdot 2\, \underset{\text{Alphaorizabinsäure}}{C^{28} H^{50} O^{13}}$$

Wird die Einwirkung der Mineralsäuren auf die Orizabinsäure vollständig durchgeführt, so zerfällt die Alphasäure unter weiterer Wasseraufnahme:

$$\underset{\text{Alphaorizabinsäure}}{C^{28} H^{50} O^{13}} + 2\, O H^2 = 2\, C^6 H^{12} O^6 \cdot \underset{\text{Orizabinolsäure}}{C^{16} H^{30} O^3}$$

Das dieser Alphasäure homologe Derivat des Convolvulins ist noch nicht dargestellt. Das Orizabin und seine Abkömmlinge verhalten sich zu Salpetersäure wie das Convolvulin.

Die Wurzel von *Ipomoea Turpethum* R. BROWN enthält einen in Betreff der Zusammensetzung und des gesammten chemischen Characters mit dem Orizabin (und dem Scammonium) nahezu übereinstimmenden, jedoch in Aether, Benzin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff unlöslichen Körper. Die daraus dargestellte Turpethinsäure wird durch Emulsin nicht zerlegt wie die Convolvulinsäure. Es bleibt unentschieden, ob das „Turpethin" ein vielleicht zwischen Convolvulin und Orizabin liegendes Glied der Convolvulin-Reihe $C^n H^{2n-12} O^{16}$ oder isomer mit dem letztern Glycosid ist.

In der Scammoniawurzel ist das Orizabin, wie es scheint, begleitet von geringen Mengen leicht zersetzbarer Verbindungen, welche Spuren von riechenden Fettsäuren liefern, wenn die Auflösung des Scammoniums in Aetzlauge mit Schwefelsäure über-

Digitized by Google

sättigt wird. Ebenso verhält sich das Turpethin und das Harz der Orizabawurzel.

Prüfung Bei dem äusserst eigenthümlichen Verhalten der Glieder der Convolvulin-Gruppe sind Verfälschungen derselben leicht zu entdecken. Das Scammonium z. B. darf aus der alkalischen Lösung durch Säuren nicht gefällt werden und in Schwefelkohlenstoff nicht löslich sein, wohl aber in Aether.

Geschichte. Der durch Einschnitte in die Scammoniawurzel in Kleinasien gewonnene, an der Luft eingetrocknete Milchsaft, *Scammonium*, ist eines der ältesten Arzneimittel, das schon im X. Jahrhundert auch in Nordeuropa bekannt wurde und während des ganzen Mittelalters, häufig als *Diagrydium* bezeichnet, in sehr hohem Ansehen stand.

Von jeher pflegte es mit Gummi, Mehl, Gyps, Sand etc. verfälscht zu werden, so dass man seit 1839 anfing, das Harz mit Weingeist aus der trockenen Wurzel auszuziehen.

§ 93. GUTTA PERCHA.

Vorkommen. Gewinnung. Gutta Percha bildet die Hauptmasse des Milchsaftes der *Isonandra Gutta* HOOKER, eines hohen Baumes aus der Familie der Sapotaceen, welcher in Hinter-Indien und den Inseln des Archipelagus einheimisch ist, jetzt auch dort cultivirt wird. Bei schonender Behandlung liefert die Rinde nach dem Anschneiden jahrelang reichliche Ausbeute. Der Saft scheint wenig wässerig zu sein und grösstentheils zu Gutta Percha zu erstarren, welche zu Blöcken geknetet in den Handel kommt. Ein Baum von 9 bis 10 m Höhe gibt, zweimal im Jahre angezapft, über 200 g Gutta Percha. Singapore ist der Hauptplatz für die Verschiffung, wohin die Gutta Percha hauptsächlich aus den gegenüberliegenden Provinzen Sumatras, den südöstlichen Küstenländern Borneos und aus Celebes (Macassar) gelangt.

Eigenschaften. Durch nochmaliges Kneten in heissem Wasser von gröbern Unreinigkeiten befreit, ist die Gutta Percha eine amorphe, zähe, braune Masse, welche völlig luftfrei im Wasser sinkt. Erwärmt entwickelt sie einen schwachen, angenehmen Geruch, welcher sehr kräftig auftritt bei dem entsprechenden Producte der vorderindischen *Isonandra acuminata* LINDLEY. Auf 50° erwärmt wird die Gutta Percha weich und lässt sich bei Temperaturen zwischen 50° und 80° in beliebige Formen bringen, welche in der Kälte erhalten bleiben; einzelne Theile lassen sich in der Wärme leicht vereinigen. Durch Ver-

Digitized by Google

einigung der bei 115° bis 120° erweichten Gutta Percha mit verschiedenen Stoffen, z. B. mit Schwefel (Vulcanisiren) lassen sich ihre Eigenschaften in mannigfaltigster Weise zahlreichen Erfordernissen anpassen, namentlich auch denjenigen der Zahntechnik; bei Telegraphenleitungen dient sie als Isolator. Bei ungefähr 150° schmilzt die Gutta Percha, jedoch nicht ohne Zersetzung; sie wird nach dem Erkalten nicht wieder fest.

Gutta Percha wird von Benzin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff reichlich gelöst und bleibt bei langsamer Verdunstung als weisses Pulver zurück.

Balata, der getrocknete Milchsaft der *Sapota Mülleri* BLUME in Guiana, stimmt im wesentlichen mit Gutta Percha überein.

Zusammensetzung.	20 C	240	$88_{,2}$
	32 H	32	$11_{,8}$
	$C^{20} H^{32}$	272	$100_{,0}$

Diesen Zahlen entspricht nur die gereinigte Substanz; die Rohwaare ist ein Gemenge des Kohlenwasserstoffes mit Oxydationsproducten.

Veränderungen. Besonders bei feiner Zertheilung nimmt die Gutta Percha bis zu 20 pC Sauerstoff auf, gibt Ameisensäure aus, zerbröckelt und zeigt anderes Verhalten zu Lösungsmitteln als die frische, unveränderte Substanz. Eines dieser Oxydationsproducte, das *Alban* $C^{10} H^{16} O$, krystallisirt aus kochendem Alcohol und schmilzt bei 140°; ein zweites, das *Fluavil* $C^{20} H^{32} O$, scheint nur amorph aufzutreten und verflüssigt sich schon bei 42°. Derartige Veränderungen der Gutta Percha lassen sich durch geeignete Zusätze sehr beschränken, bleiben aber immerhin ein Hinderniss bei manchen technischen Verwendungen.

Unter Wasser und bei Lichtabschluss hält sich die Gutta Percha länger unverändert. Der trockenen Destillation unterworfen, liefert dieselbe *Isopren* $C^5 H^8$, eine bei 37° siedende Flüssigkeit von $0_{,682}$ sp. G. bei 20°, welche durch Ozon in die feste Verbindung $C^{10} H^{16} O$ verwandelt wird. Neben dem Isopren tritt auch *Cautschin* $C^{10} H^{16}$, bei 171° siedend, von $0_{,842}$ sp. G. bei 16° auf.

Die grosse Widerstandsfähigkeit dem Fluorwasserstoff gegenüber macht die Gutta Percha zur Aufbewahrung dieser Säure geschickt.

Prüfung. Die Waare besitzt die richtige Beschaffenheit, wenn sie bei 70° die ihr zukommende Plasticität zeigt und in erwärmtem Schwefelkohlenstoff nahezu vollständig löslich ist.

Digitized by Google

Geschichte. Von den Malaien wohl schon sehr lange benutzt, wurde die Gutta Percha 1842 durch MONTGOMERIE bekannt und gelangte 1843 durch JOSÉ D'ALMEIDA zuerst nach England. Java führte bereits 1855 über 33000 Kilogr. aus. Das malaische Wort *Gatta* ist der allgemeine Ausdruck für Gummi, Harz, Milchsaft der Bäume, und *Percha* bezeichnet die Isonandra Gutta. Ursprünglich hiess dieser Baum jedoch Taban.

§. 94. KAUTSCHUK.

Vorkommen. Das Kautschuk ist ein Hauptbestandtheil des Milchsaftes vieler Pflanzen. Gegenwärtig liefern namentlich folgende Bäume diesen Stoff. Aus der Familie der *Euphorbiaceen: Siphonia* brasiliensis WILLD, Siphonia elastica PERSOON (Synonym: Hevea guianensis AUBLET), *Hevea* Spruceana MÜLLER ARGOV., *H.* discolor MÜLL. ARG., *H.* brasiliensis MÜLL. und andere *Hevea*-Arten, alle im Gebiete des Amazonas. Ferner die *Apocyneen: Hancornia* speciosa MÜLL. ARG. in Brasilien, *Urceola* elastica ROXB. in Indien, *Vahea* gummifera LAM. auf Madagascar, *Landolphia* florida BENTH. in Angola. Endlich die *Artocarpeen: Ficus* elastica ROXB. im nordöstlichen Indien (auch cultivirt), *Castilloa* elastica CERVANTES in Mexico, Centralamerica, Ecuador und besonders in der brasilianischen Provinz Pará.

Gewinnung. Durch Schnitte in die Rinde, vorzüglich in den obern Theilen des Stammes, werden die Milchsaftgefässe wie es scheint ziemlich vollständig entleert. Bei geordnetem Betriebe ersetzt sich der Saft wieder, so dass die Bäume von Zeit zu Zeit angezapft werden können, ohne viel zu leiden.

Der Saft wird entweder nach und nach schichtenweise auf thönerne Kugeln, Urnen oder Töpfe gestrichen und sogleich am Feuer getrocknet oder in flachen Behältern ohne weiteres freiwilligem Austrocknen überlassen, oder endlich durch viel Wasser verdünnt, worauf sich das Kautschuk nach einem Tage als Rahm an der Oberfläche sammelt. Letzteres Verfahren kann durch Aufkochen, oft unter Zusatz von Alaun oder Salz, beschleunigt werden. Die Ausbeute beträgt, wenigstens bei Ficus elastica, ein Drittel des Saftes.

Die nordöstlichen Provinzen Brasiliens (Hauptstapelplatz Pará), Indien, Madagascar, liefern den grössten Theil des auf den Weltmarkt gelangenden Kautschuks, dessen Menge im ganzen jährlich 10 Mill. Kilogr. übersteigt.

Digitized by Google

Eigenschaften. In reinem Zustande ist das Kautschuk weiss; im Handel zeigt es bräunliche Oberfläche oder jene rauchgraue Farbe, welche ihm durch das Trocknen im Rauche mitgetheilt wird. Das spec. Gew. schwankt bei den verschiedenen Sorten von $0{,}92$ bis $0{,}962$. Seine ausgezeichnetste Eigenschaft, die Elasticität, verliert das Kautschuk bei einigen Graden unter Null, nimmt sie aber bei Temperaturerhöhung wieder vollständig an.

Frische Schnittflächen haften bei gewöhnlicher und etwas erhöhter Temperatur fest aneinander, nicht aber unter Null; erweicht ist es immerhin nicht nach Art der Gutta Percha zusammenknetbar.

Beim Kochen mit Wasser schwillt das Kautschuk auf, wird etwas klebrig und nimmt, namentlich bei langem Verweilen selbst in kaltem Wasser, davon bis 20 pC auf, ohne jedoch selbst vom Wasser gelöst zu werden. Bei ungefähr 125° beginnt das Kautschuk unter Zersetzung zu schmelzen und bleibt nach dem Erkalten schmierig; stärker erhitzt entwickelt es unangenehm riechende Producte und verbrennt an der Luft mit russender, heller Flamme.

In flüssigen Kohlenwasserstoffen und Alcoholen, in Aether und andern Derivaten des Aethylalcohols schwillt das Kautschuk beträchtlich an und löst sich zum Theil. Am besten vermögen Schwefelkohlenstoff, Chloroform und diejenigen Kohlenwasserstoffe zu wirken, welche bei Erhitzung des Kautschuks selbst erhalten werden. Doch geht nur ein Theil in wirkliche Lösung, in welcher der Rest, sehr stark gequollen, sich alsdann gut vertheilen lässt.

Durch Aufnahme von Schwefel *(Vulcanisiren)* wird das Kautschuk viel widerstandsfähiger und je nach der Grösse des Zusatzes bei weitem brauchbarer zu vielen Verwendungen, als die unveränderte Substanz; es bleibt dann auch in der Kälte noch elastisch. Der Schwefel kann zwar eingeführt werden, indem das durch Lösungsmittel aufgequollene Kautschuk mit 7 bis 10 pC Schwefel zusammengeknetet gespannten Wasserdämpfen bei 130° bis 150° ausgesetzt wird, weit vollkommener aber, wenn man aus Kautschuk gefertigte Gegenstände in heisse Schwefelkaliumlösung oder in Schwefellösung taucht, welche z. B. vermittelst Chlorschwefel S^2Cl^2 hergestellt wird. Statt derselben dient auch eine Mischung des letztern mit 40 Theilen Schwefelkohlenstoff oder Petroleumäther. Bei 30 bis gegen 60 pC Schwefelgehalt wird das Kautschuk hornartig (Ebonit, hornisirtes Kautschuk, Hartgummi), fast schwarz und sehr widerstandsfähig. Das Vulcanisiren kann nur an schon fertigen Gegenständen vorgenommen werden, da sich Stücke

Digitized by Google

geschwefelten Kautschuks nicht mehr vereinigen. Nicht sehr sorgfältig vulcanisirtes Kautschuk wird nach einiger Zeit sauer und brüchig, gibt Schwefelwasserstoff aus, oder bedeckt sich mit ausgeschiedenem Schwefel. Bisweilen ist es auch arsenhaltig, was sich erkennen lässt, wenn man das Kautschuk mit einer reichlichen Menge Schwefelsäure ($1{,}83$ spec. G.), Wasser und Kochsalz destillirt, welche man zu gleichen Theilen verwendet. Das Destillat, wenigstens soviel betragend, als das zugesetzte Wasser, enthält dann arsenige Säure.

Zusammensetzung. Aus der Chloroformlösung durch Weingeist gefälltes Kautschuk ist gleich zusammengesetzt wie Gutta Percha; in der Rohwaare ist es von einem kohlenstoffärmern Kohlenwasserstoffe ($C^8 H^{14}$?) begleitet.

Veränderungen. Kautschuk nimmt langsam Sauerstoff auf, wird zuletzt spröde und nach jahrelangem Liegen in sehr dünner Schicht löslich in Alkalien und Weingeist.

Bei der trockenen Destillation liefert das Kautschuk neben geringen Mengen Kohlenoxyd und Sumpfgas hauptsächlich flüssige Kohlenwasserstoffe, welche je nach dem Siedepunkte als *Isopren*, *Kautschin*, *Heveen* unterschieden werden. Sie sind procentisch gleich zusammengesetzt wie das Kautschuk selbst. Dem schon bei 38° kochenden Isopren mag die Formel $C^5 H^8$ zukommen; die beiden andern sind wohl Polymere desselben.

Geschichte. In Indien und Südamerika waren die Eingeborenen mit der Benutzung des Kautschuks wohl von jeher bekannt. Das Product der Siphonia elastica ist zuerst 1751 durch den französischen Academiker CHARLES MARIE DE LA CONDAMINE nach Europa gebracht worden. Es war schon 1770 zur Tilgung von Bleistiftstrichen in England zu haben. HUMBOLDT, der um 1801 Zeuge der Gewinnung des Kautschuks war, benutzte es zu Stöpseln. Den Anstoss zu der grossartigen Ausbildung der Kautschukindustrie gaben die Entdeckung MACINTOSH'S (1823), dass das Kautschuk in Steinkohlenöl löslich ist, sowie die Erfindung des Vulcanisirens (1839) und des Hornisirens (1852) durch den Amerikaner GOODYEAR. THOMAS HANCOCK bildete in England seit 1843 das Vulcanisiren aus.

§ 95. TERPENTHIN. — TEREBINTHINA COMMUNIS.

Vorkommen. Unter den vielen harzreichen, tannenartigen Bäumen liefern in Europa nur die Kiefer von Bordeaux, *Pinus Pinaster* SOLANDER und die Föhre, Kiefer oder Kienbaum, *Pinus silvestris* L, grosse Mengen von Terpenthin,

Digitized by Google

nicht weniger aber wird gewonnen von den nordamerikanischen Tannen *Pinus australis* MICHAUX und *Pinus Taeda* L. — In Oesterreich liefert auch die Schwarzföhre, *Pinus Laricio* POIRET (Pinus nigricans HOST) etwas Terpenthin.

Gewinnung. Am sorgfältigsten wird der zuerst genannte Baum ausgebeutet, indem man durch Risse von 30 bis 40 cm Länge das Holz blos legt und den ausfliessenden Terpenthin in bedeckten Töpfen auffängt.

In Nord-Carolina, Süd-Carolina, Georgia und Alabama wird eine Höhlung am Ende des Schnittes in dem Stamme selbst angebracht, um den Terpenthin aufzufangen; ebenso wird in Oesterreich mit der Schwarzföhre verfahren.

Eigenschaften. Der westfranzösische Terpenthin ist von nicht eben angenehmem Geruche und bitterlichem Geschmacke; anfangs trübe, trennt er sich nach einigem Stehen in eine klare dunkelbraune, etwas fluorescirende dickflüssige Schicht und einen weisslichen Absatz, der aus microscopischen wetzsteinförmigen Kryställchen besteht. In der Wärme löst sich letzterer wieder auf und erscheint in der Kälte erst nach längerer Zeit wieder. Ganz ähnlich ist der Föhren-Terpenthin, während der amerikanische einen angenehmen Geruch besitzt. Das specifische Gewicht der Terpenthine ist nur wenig geringer als das des Wassers. Sie mischen sich mit denselben Flüssigkeiten, welche Colophonium zu lösen vermögen; die weingeistige Auflösung der Terpenthine röthet Lakmus.

Zusammensetzung. Terpenthin ist eine Auflösung von Harz in Terpenthinöl, welches letztere ungefähr 15 bis 30 pC beträgt; in den gemeinen Terpenthinsorten scheidet sich ein Theil des Harzes infolge von Wasseraufnahme aus. Dieser krystallisirte Absatz ist, wenigstens in dem amerikanischen Terpenthin, vermuthlich identisch mit der aus dem Colophonium darzustellenden Abietsäure. Der im Galipot (§ 98) enthaltenen Pimarsäure wird ohne Zweifel der Absatz aus französischem Terpenthin entsprechen. Ob auch Silvinsäure in Terpenthinen vorkommt, ist noch zu ermitteln.

Infolge des Gehaltes an Harzsäuren sind die Terpenthine im Stande, mit den Hydraten des Baryums und Calciums sowie mit Magnesia zu erhärten. An Wasser treten die Terpenthine Spuren von Ameisensäure und Bernsteinsäure ab.

Geschichte. Der Name Terpenthin wurde im frühesten Alterthum dem Harzsafte der *Pistacia Terebinthus L* beigelegt und später erst auf diejenigen der Coniferen übertragen, welche auch schon im Alterthum benutzt wurden.

Digitized by Google

§ 96. LÄRCHENTERPENTHIN. — TEREBINTHINA LARICINA.

Gewinnung. Dieser Terpenthin wird in Südtirol, bei Mals, Meran, Botzen und Trient durch Anbohren der Stämme der Lärchtanne, *Pinus Larix* L., gewonnen. Im Laufe des Sommers sammelt sich in dem zugestopften Bohrloche der Terpenthin und wird im Spätjahre abgelassen.

Eigenschaften. Der Lärchenterpenthin oder venetianische Terpenthin unterscheidet sich von den gemeinen Terpenthinsorten durch beinahe vollständige Klarheit und etwas weniger unangenehmen Geruch. Frisch ist er zwar nicht völlig klar, scheidet aber keinen Absatz aus und trocknet zu einem durchsichtigen Firnisse ein. Der Terpenthin mischt sich klar mit Weingeist, Amylalcohol, Eisessig, Benzin. Die Lösungen lenken den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab.

Zusammensetzung. Der Lärchenterpenthin enthält durchschnittlich 15 pC Öl $C^{10}H^{16}$ und 85 pC eines Harzes von saurer Natur („Pininsäure"), welches nicht Krystallform annimmt, selbst wenn es vollkommen von ätherischem Öle befreit ist; es besitzt die Zusammensetzung des Colophoniums. Das Öl geht der Hauptsache nach bei 157° über und verbindet sich leicht mit trockenem Chlorwasserstoff zu Krystallen $C^{10}H^{16} + HCl$. Das Harz des Lärchenterpenthins in Benzin gelöst dreht rechts, das Öl links.

Prüfung. Im Gegensatze zum Lärchenterpenthin nehmen andere Coniferenharze, welche durch längeres Erwärmen in kleiner Quantität völlig von Öl befreit sind, bei Digestion mit dem doppelten Gewichte Weingeist von 65 Gewichtsprocenten Krystallform an und trocknen daher, in dünner Schicht ausgebreitet und wiederholt mit jenem schwachen Weingeist befeuchtet, zu einem trüben Firniss ein. Dieses Verhalten kann in manchen Fällen die Fälschung des Lärchenterpenthins verrathen, dessen Eigenschaften übrigens ziemlich characteristisch sind.

Geschichte. Er war den Alten schon wohl bekannt; MATTIOLI, um 1550, beschrieb die Gewinnung der „Terebinthina larigna" bei Trient. Sie wurde über Venedig ausgeführt, auch wohl auf venetianischem Gebiete gesammelt und daher als *Terebinthina veneta* bezeichnet.

§ 98. FICHTENHARZ. — RESINA PINI.

Zur Gewinnung von Harz wird hauptsächlich die Fichte oder Rothtanne, *Pinus Abies* L (Abies excelsa DeC), herbei-

Digitized by Google

gezogen, weil ihr Harzsaft vermuthlich im Durchschnitte ärmer an Terpenthinöl ist, als derjenige der unter Terebinthina communis genannten Bäume.

Die ansehnlichste Menge dieses Harzes liefert Finnland, eine geringe Menge wird im Schwarzwalde gesammelt und noch weniger im schweizerischen Jura. Man reisst in die Rinde ohne Anwendung von Leitern Risse bis in die äussersten Schichten des Holzes, wobei die Werkzeuge und daher die Art und Zahl der Schnitte je nach der Gegend etwas wechseln.

Im Departement des Landes, in Westfrankreich, sammelt man das an den Stämmen von *Pinus Pinaster* oder am Boden eintrocknende Harz unter dem Namen *Galipot*.

Das Harz der Fichte wird mit Wasser erwärmt und durch Hanfsäcke, zuletzt unter Anwendung höchst einfacher Pressen, colirt. Das Harz schliesst nun ausser sehr wechselnden Mengen von Terpenthinöl auch Wasser ein, welches ihm ein trübes Ansehen verleiht. Dieses „Wasserharz" wird durch Erwärmen in offenen Gefässen unter Umrühren von dem grössten Theile des Wassers befreit, wobei auch das meiste Terpenthinöl verloren geht, da sich die umständliche Destillation in der Blase gewöhnlich nicht lohnt.

Das Harz wird in der Regel nicht so lange erwärmt, bis es, nach völliger Entwässerung, klar wird, sondern stellt eine braune, trübe und amorphe Masse von eigenthümlichem, nicht unangenehmem Geruche dar. Nach längerer Aufbewahrung nimmt sie, wenigstens an der Oberfläche, körnige oder mehlige Beschaffenheit an, indem sich microscopische Krystalle, wohl Abietsäure, bilden; wahrscheinlich wird diese Aenderung durch Anwesenheit des ätherischen Öles begünstigt. Die sehr schön pfirsichblüthrothe Farbe des frischen Fichtenharzes verliert sich in kurzer Zeit.

Das Fichtenharz ist somit ein wechselndes Gemenge von krystallisirbarer, gewöhnlich aber noch in amorphem Zustande verharrender Harzsäure mit Terpenthinöl und Wasser. Das trockene spröde Galipot hingegen ist ein schon für das unbewaffnete Auge durch und durch krystallinisches, hellbraunes oder gelbliches Harz. Vermittelst ätherhaltigen Weingeistes kann man demselben etwas amorphes Harz (Pininsäure) und Terpenthinöl entziehen, worauf der Rückstand aus kochendem Weingeist krystallisirt die *Pimarsäure* $C^{20}H^{30}O^2$ (nach Pinus *maritima*, wie Pinus Pinaster von POIRET benannt worden war) liefert.

Diese Krystalle sind sehr geneigt, ohne Aenderung der Zusammensetzung bei der Aufbewahrung ihre Form zu verlieren, so dass sie selbst aus weingeistiger Lösung nicht wieder

Digitized by Google

krystallisiren. Diese amorphe *Pininsäure* scheint ein allgemeiner Bestandtheil der Coniferenharze zu sein. Das Ammoniumsalz und Natriumsalz der Pimarsäure krystallisiren, nicht das Kaliumsalz.

Prüfung. Fichtenharz und Galipot sind zunächst mit den bei Colophonium angegebenen Lösungsmitteln zu behandeln; gröbere Unreinigkeiten bleiben zurück.

Der Wassergehalt wird bestimmt, indem man Stückchen des Harzes über Chlorcalcium hinstellt, bis bei erneuerter Zerkleinerung kein Gewichtsverlust mehr eintritt. Wird das Harz im Wasserbade ausgetrocknet, so verliert es ausser dem Wasser allmählich auch das Terpenthinöl.

Fett kann im Fichtenharze gefunden werden, wenn man letzteres mit Weingeist digerirt, worin es sich löst. Das zurückbleibende Fett wird verseift, die Seife ausgesalzen und die Unterlauge (nach § 40) auf Glycerin geprüft.

Sollte es sich um Ricinusöl handeln, so ist die vorläufige Trennung vermittelst Weingeist unzulässig, weil sich das Ricinusöl in Weingeist löst.

Geschichte. Das von jeher benutzte Harz der Fichte war in der pharmaceutischen Literatur seit dem XVII. Jahrhundert oder früher als *Pix burgundica* bekannt, welcher Name sich erhalten hat, obgleich Burgund kein derartiges Harz mehr liefert.

§ 98. COLOPHONIUM.

Gewinnung. Das von ätherischem Öle und Wasser befreite Harz der tannenartigen Nadelhölzer (Abietineen) heisst Colophonium. In grossartigstem Masstabe wird es gegenwärtig gewonnen von den bei Terpenthin genannten nordamericanischen Pechtannen *Pinus australis* und *Pinus Taeda.* Der Terpenthin derselben wird grösstentheils an Ort und Stelle in grossen Kupferblasen ohne Wasser erhitzt, bis das Öl übergegangen ist und hierauf das Colophonium, dort wie in England Rosin genannt, abgelassen. Je nach der Beschaffenheit des Rohmaterials und dem Grade der Erhitzung, welcher das Harz ausgesetzt wird, fällt die Farbe des Colophoniums heller oder dunkler aus. Hauptstapelplätze ungeheurer Massen Colophoniums (jährlich gegen 700 000 Fässer) und Terpenthinöls (125 000 Fässer) sind Wilmington, der Hafen Nord-Carolinas, Savannah in Georgia, Mobile in Alabama am mexicanischen Golf. Auch Bordeaux führt jährlich ungefähr 4 Mill. kg. Colophonium und 1 Mill. kg Terpenthinöl aus.

Digitized by Google

Eigenschaften. Die schönsten Sorten des Colophoniums sind gelblich, vollkommen durchsichtig, die geringsten dunkelbraun und durchscheinend. Es ist eine sehr spröde, grossmuschelig springende Masse von $1{,}_{07}$ sp. G., bei 80° erweichend und bei 90° bis 100° schmelzend. Von 150° an beginnt es sich zu zersetzen, kann aber mit gespannten Wasserdämpfen destillirt werden. Es löst sich bei 20° in 8 Th. Weingeist von $0{,}_{883}$ und erfordert weit weniger absoluten Alcohol zur Lösung. Diese wird auch erreicht durch Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff; die Lösungen sind schwach fluorescirend.

Die verschiedenen Ethane des americanischen Petroleums, Benzin, Ligroïn, Petroleumäther verhalten sich in Betreff ihres Lösungsvermögens dem Colophonium gegenüber sehr ungleich.

Mit Wachs, Fetten und Bleipflaster lässt sich dasselbe zusammenschmelzen. Es löst sich leicht in weingeistigem und wässerigem Alkali, treibt beim Kochen mit den alkalischen Carbonaten die Kohlensäure aus und bildet hierbei in Wasser lösliche Alkalisalze, die *Harzseifen*, welche durch Kochsalz abgeschieden werden können wie die eigentlichen Seifen (p. 200). Die concentrirte Auflösung der Natronharzseife (Natriumabietat) ist im Stande, noch erhebliche Mengen Colophonium aufzunehmen; beim Verdünnen dieses „Harzleimes" entsteht eine milchige Flüssigkeit, in welcher sehr fein vertheilte Harztheilchen schweben. Sie dient zum sogenannten Leimen des Papiers. Aus den Auflösungen der Harzseife wird durch Säuren Abietsäure gefällt.

Die frische Lösung des schönsten Colophoniums in starkem Weingeist zeigt weder saure Reaction, noch Rotationsvermögen; bei Verdünnung mit Wasser tritt die saure Reaction ein.

Zusammensetzung. Das Colophonium besteht fast ganz aus einem amorphen Körper von der Formel $C^{44}H^{62}O^4$.

Veräuderungen. Grob gepulvertes Colophonium mit Weingeist von nur $0{,}_{890}$ spec. Gew. geschüttelt und längere Zeit in so gelinder Wärme zusammengestellt, dass die Stückchen nicht zusammenkleben, verwandelt sich allmälig grösstentheils in ein sandiges Krystallpulver von *Abietsäure* $C^{44}H^{64}O^5$, welche abgewaschen und aus dem dreifachen Gewichte Weingeist von $0{,}_{877}$ spec. Gew. umkrystallisirt, nicht unter 120° erweicht und gegen 130° schmilzt. Die Lösung der Abietsäure in Weingeist, wovon weit mehr erforderlich ist als bei Colophonium, röthet Lakmus und ist mit Rotationsvermögen ausgestattet. Sie bildet

Digitized by Google

durch Austausch von H^2 gegen 1 At. eines zweiwerthigen Metalles oder 2 Atome eines einwerthigen Metalles Salze, von denen z. B. das des Natriums krystallisirbar ist.

Der Uebergang des Colophoniums in Abietsäure beruht, wie die Formeln lehren, auf dem Eintritte von OH^2; das Colophonium ist demnach das Anhydrid der Abietsäure. In den lebenden Bäumen kommt wohl nur Anhydrid vor; die Harztropfen treten klar aus und trocknen bei Ausschluss von Feuchtigkeit zu durchsichtigem Firnisse ein. Bei längerem Verweilen an der Luft jedoch scheiden sich in manchen Terpenthinen, z. B. denjenigen der Fichte und Föhre, bald Krystalle von Abietsäure aus, ohne Zweifel in Folge der Aufnahme von Wasser. Die hierbei nothwendige Beweglichkeit der Harztheilchen wird in der Natur durch das Terpenthinöl vermittelt oder befördert, so wie bei der künstlichen Darstellung der Abietsäure aus Colophonium dem Alcohol die Uebertragung des Wassers zufällt.

In alcoholischer Lösung wird die Abietsäure durch Natriumamalgam in *Hydrabietsäure* $C^{44}H^{68}O^5$ verwandelt, welche wie ihr Natriumsalz gut krystallisirt.

Wird weingeistige Lösung der Abietsäure mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt, so erwärmt sie sich und gibt beim Erkalten Krystalle von *Silvinsäure*, während amorphe Silvinolsäure in Lösung bleibt; der Vorgang entspricht vielleicht folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Abietsäure}}{C^{44}H^{64}O^5} + OH^2 = \underset{\text{Silvinsäure}}{C^{20}H^{30}O^2} \cdot \underset{\text{Silvinolsäure}}{C^{24}H^{36}O^4}$$

Die procentische Zusammensetzung der Abietsäure, Pimarsäure, Pininsäure und Silvinsäure geht so wenig auseinander, dass die Eigenthümlichkeit jeder dieser Säuren noch weiterer Beweise bedarf.

Durch Salpetersäure wird das Colophonium heftig angegriffen und liefert nach sehr anhaltender Einwirkung krystallisirbare Säuren, nämlich *Trimellithsäure* $C^6H^3(COOH)^3$, die in heissem Wasser leicht löslich ist, schwer lösliche *Isophthalsäure* $C^6H^4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$ und *Terebinsäure* $C^7H^{10}O^4$. Letztere zerfällt beim Erhitzen in CO^2 und Pyroterebinsäure $C^6H^{10}O^2$ (vergl. § 176).

Der trocknen Destillation unterworfen gibt das Colophonium eine grosse Zahl verschiedener Producte, worunter auch flüchtige durch starken Geruch und Fluorescenz ausgezeichnete

Digitized by Google

Öle, welche unter dem Namen *Harzöl* Verwendung finden, z. B. zu Schmierölen. Daraus lassen sich das bei 97° siedende *Colophonon* $C^{11}H^{18}O$ so wie ein Kohlenwasserstoff $C^{10}H^{16}$, bei 160° siedend, abscheiden.

Bei der Destillation des Colophoniums mit Kalk entsteht ausser Aceton $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\}CO$ und Amylen C^5H^{10} auch ein aromatisches bei 95° siedendes Öl $C^5H^{10}O$, sowie gasförmige Kohlenwasserstoffe. Mit Zinkstaub destillirt liefern Colophonium und Abietsäure Kohlenwasserstoffe, die vom Benzol, Naphthalin und Anthracen abzuleiten sind.

Geschichte. In der ältern Pharmacie hiess das Colophonium auch Pix graeca; der erstere Name scheint von der ionischen Stadt Kolophon an der kleinasiatischen Küste, nördlich von Ephesus, herzurühren. Demnach ist wohl anzunehmen, dass irgend eine Art Fichtenharz ursprünglich aus Griechenland oder seinen Colonien kam. Colophonium wurde im XVI. Jahrhundert in deutschen Apotheken getroffen.

§ 99. BERNSTEIN. — SUCCINUM.

Vorkommen. Bernstein findet sich in vielen, besonders in nördlichen Gegenden in Ablagerungen der unserer jetzigen Flora unmittelbar vorausgegangenen geologischen Zeiträume. Bei weitem am reichsten daran ist die preussische Küste von Danzig bis Memel und zwar vor allem aus die frische Nehrung und die Westküste des Samlandes. Der Strand von Pillau bis Brüsterort ist die klassische Bernsteinküste, indem die heftigsten Nordweststürme den Bernstein ablösen und an das Land werfen und die eigentlich bernsteinführende sandige Thonschicht, die „blaue Erde" der Strandberge, durch Gräbereien ausgebeutet wird. Hier, wie namentlich in Palmniken, kommt der Bernstein noch an der ursprünglichen Bildungsstätte vor, an die meisten andern Fundorte ist er erst hingeschwemmt worden. Südlich von Memel, an der kurischen Nehrung, besonders in Schwarzort, fördern ausserdem die Dampfbaggerschiffe ansehnliche Mengen Bernstein zu Tage, so dass die jährliche Ausbeute Preussens 100 000 bis 130 000 kg beträgt. Er geht zu Schmuckgegenständen verarbeitet, auch als Bestandtheil von Räucherpulvern, hauptsächlich aus Danzig, Königsberg, Berlin grossentheils nach dem Orient bis Japan und China.

Der Bernstein ist das Harz ausgestorbener Coniferen, besonders des *Pityoxylon succiniferum* KRAUS (Pinites succinifer

Digitized by Google

GÖPPERT & BERENDT). Im Laufe der Zeit erhärtend, schloss der Bernstein gelegentlich Pflanzen und Pflanzentheile, so wie Insecten ein, welche häufig sehr gut erhalten sind und meist ausgestorbenen Arten angehören.

Eigenschaften. Für pharmaceutische und technische Zwecke kommt nur Bernstein in Betracht, welcher zu künstlerischer Verarbeitung ungeeignet ist. Derartige kleine, rissige, unklare Stücke betragen in Ostpreussen ungefähr die Hälfte der Ausbeute und heissen dort Schlick, Sandstein oder Schlauben. Die Farbe des Bernsteins ist weisslich gelb, grünlich, röthlich bis braun; an der Luft dunkelt er etwas nach. Undurchsichtige weisse oder schwachgelbliche Stücke, die sogenannten *Knochen*, enthalten am meisten Bernsteinsäure. Diese unscheinbarste Waare, welche oft leichter als Wasser ist, verdient also vom pharmaceutischen Standpunkte aus den Vorzug.

Das specifische Gewicht des Bernsteins beträgt $1{,}05$ bis $1{,}095$, seine Härte kommt mit derjenigen des Steinsalzes und Gypses überein. Durch Reibung mit Wolle wird er stark electrisch; der Bruch ist flach muschelig, glänzend.

Der Bernstein ist ein Gemenge, welches von keiner Flüssigkeit vollständig aufgenommen wird. Von 100 Theilen klaren, gelben Bernsteins, den man fein pulvert, werden beim Erwärmen mit den nachstehenden Flüssigkeiten durchschnittlich die beigesetzten Mengen aufgelöst: Aether 18 bis 23, Alcohol 20 bis 25, Terpenthinöl 25, Chloroform 20 Th.; Benzin nur Spuren. Die Schmelzpuncte der in Lösung gebrachten Harze liegen von 105° bis 140° aus einander. Erhitzt man Bernstein mit Terpenthinöl in geschlossenem Rohre bis zum Schmelzpuncte, so löst er sich kaum reichlicher als zu $^1/_4$.

Zusammensetzung. Reinste Stücke Bernstein bestehen, von der Asche abgesehen, annähernd aus:

10 C	120	$78{,}9$
16 H	16	$10{,}5$
O	16	$10{,}6$
	152	$100{,}00$

Dieselben Procentzahlen bietet auch der Campher, manche ätherische Öle, sowie nahezu die Silvinsäure (§ 98) und Copaivasäure dar; auch das durch Aether aus dem Bernstein ausziehbare weiche Harz. Ausserdem kommt im Bernstein ein eigenthümlicher Campher, vermuthlich in Form eines Esters, vor; ersterer ist also keineswegs als eine bestimmte chemische Verbindung aufzufassen.

Digitized by Google

Zersetzungen. Erhitzt man den Bernstein, so entwickelt er Camphergeruch, erweicht, bläht sich von etwa 280° an auf und liefert *Bernsteinöl*, Wasser, *Bernsteinsäure* und sehr geringe Mengen der riechenden Glieder der Fett säurereihe (§ 68), zuletzt auch ein wenig Bernsteincampher $C^{10} H^{18} O$. Ungefähr 70 Procent bleiben als glänzend schwarze Masse, *Bernsteincolophonium*, zurück, welches in Terpenthinöl oder Leinöl gelöst einen sehr geschätzten Firniss abgibt. Deshalb wird auch diese Verarbeitung der Bernsteinabfälle fabrikmässig durchgeführt (vgl. bei Bernsteinsäure).

Wird fein gepulverter Bernstein mit concentrirter Kalilauge längere Zeit auf 100° erwärmt, so gibt die neutralisirte Flüssigkeit die Reactionen der Bernsteinsäure und nach Uebersättigung mit Säure keinen oder doch nur einen geringen Niederschlag. Bei stärkerer Einwirkung der Lauge sublimirt der schon genannte Campher, welcher mit dem Borneocampher isomer und ebenfalls rechts drehend ist; man erhält davon nur wenige Tausendstel vom Gewichte des Bernsteins. In der Lauge findet sich kein Schwefelkalium; die äusserst geringen Spuren von Schwefelwasserstoff, die sich beim Erhitzen von Bernstein in einem Rohre oft nachweisen lassen, stammen vermuthtlich von zufälliger Verunreinigung mit einem Sulfate her. Mitunter finden sich auch Schwefelkieskrystalle im Bernstein. Klare Bernsteinstücke hinterlassen beim Verbrennen keine Asche und selbst die unsaubersten Sorten des Bernsteins geben nur etwa $^1/_5$ pC Asche.

Prüfung. Einzelne Stücke Copal sehen dem Bernstein täuschend ähnlich; sie entwickeln als feines Pulver mit Kalilauge gekocht einen ganz andern Geruch als der Bernstein und geben an das Kali keine Bernsteinsäure ab, die überhaupt in andern Harzen nicht vorkommt. Der Schmelzpunct der meisten Copalsorten liegt weit tiefer als der des Bernsteins. Dammarharz, meist weisser und viel leichter zerreiblich als Bernstein, kann nicht wohl damit verwechselt werden.

Geschichte. Die schön gelben Legirungen von Gold und Silber hiessen bei den Griechen und selbst noch im deutschen Mittelalter Electron (*ὁ ἤλεκτρος*), weshalb dieser Name (das heisst *τὸ ἤλεκτρον*) auf den ähnlich gefärbten Bernstein übertragen wurde, den die Griechen schon im VII. Jahrhundert vor Chr. hoch schätzten und von der samländischen Bernsteinküste erhielten. Bernsteinschmuck war von jeher bei den südeuropäischen und orientalischen Völkern so beliebt, wie etwa die Gewürze im nordischen Alterthum, so dass der Bernsteinhandel

Digitized by Google

den urältesten Völkerverkehr zwischen dem Süden und Norden Europas anregte.

§ 100. DRACHENBLUT. — RESINA DRACONIS.

Calamus Draco WILLDENOW *(Daemonorops Draco* MARTIUS), eine der klimmenden südasiatischen Rotangpalmen, trägt kirschgrosse Schuppenfrüchte, welche bei der Reife mit rothem Harze bedeckt sind. Dasselbe wird abgeschüttelt, gesiebt und in heissem Wasser zu Kugeln oder Stäbchen geformt, die man in Palmblätter einschlägt. Durch Auskochen der Früchte mit Wasser erhält man eine geringere Sorte Drachenblut in Massen, welche oft verfälscht wird. Das Drachenblut wird im Südosten von Sumatra und im südlichen Borneo gesammelt. Die gute Sorte ist schön roth, spröde, von schwachem, süsslichem und etwas aromatischem Geschmacke, bei 120° unter Entwickelung reizender Benzoësäuredämpfe schmelzend.

In den bei Colophonium genannten Flüssigkeiten löst sich das Drachenblut leicht; aus der Auflösung in Lauge fällt es auf Zusatz von Säuren als braune Gallerte, welche beim Trocknen wieder das ursprüngliche Aussehen annimmt. Je nach der Sorte bleiben bei der Auflösung des Drachenblutes 20 bis 30 pC Rückstand, hauptsächlich Pflanzenreste. Der gelöste Theil, vermuthlich ein gemischter Körper, entspricht procentisch nahezu der Formel $C^{20}H^{20}O^4$.

Bei der trockenen Destillation des Drachenblutes erhält man Benzoësäure, Toluol C^7H^8, Styrol C^8H^8, vermuthlich auch Benzalcohol C^7H^8O und Pyrogallol oder Phenol. Beim Schmelzen mit Kali gibt es Phloroglucin, Paraoxybenzoësäure, Protocatechusäure, Fettsäuren, wie manche andere aromatische Harze.

Prüfung. Gröbere Verfälschungen würden sich bei der Auflösung des Harzes im Rückstande zeigen; fremde Harze beeinträchtigen sehr bald das Aroma und die Farbe des Drachenblutes.

Geschichte. Zur Zeit von DIOSCORIDES kam Drachenblut unter dem Namen *Kinnabari* von der Insel Socotra in der arabischen See von einem nicht bekannten Baume. Im Mittelalter wurde welches gesammelt von *Dracaena Draco* (Liliaceae) auf Madeira, Porto Santo und den Canarischen Inseln. Erst in neuerer Zeit, sicher seit Anfang des vorigen Jahrhunderts wird das ostindische Drachenblut, hauptsächlich zu Firnissen, gebraucht.

Digitized by Google

§ 101. GUAIAKHARZ. — RESINA GUAIACI.

Vorkommen. Gewinnung. Das dunkelbraune Kernholz von *Guaiacum officinale* L enthält ungefähr 25 pC Harz, welches auf St. Domingo theils an den Bäumen selbst gesammelt, theils in weit grösserer Menge aus Stammstücken durch Erhitzung über freiem Feuer geschwelt wird. Letzteres wird ziemlich rein in Blöcken, ersteres in Körnern von 1 bis 3 cm Durchmesser ausgeführt.

Eigenschaften. Das Guaiakharz bricht leicht in glänzende grünlichbraune durchscheinende Splitter; das graue Pulver färbt sich bald grün, muss daher vor Licht und Luft geschützt werden. Der Geruch ist schwach aromatisch, der Geschmak etwas kratzend, specifisches Gewicht ungefähr $1_{,2}$. Bei 85° schmilzt es, wobei der etwas an Benzoë erinnernde Geruch deutlicher hervortritt. Die Eigenthümlichkeit des Guaiakharzes zeigt sich schon darin, dass es zwar von der Mehrzahl derjenigen Flüssigkeiten aufgelöst wird, welche überhaupt die Harze aufzunehmen vermögen, nicht aber von Terpenthinöl und Schwefelkohlenstoff, fast gar nicht von Benzin. Durch Oxydationsmittel wird das Guaiakharz überdies prachtvoll blau gefärbt; lässt man z. B. eine frische alcoholische Lösung oder einen mit Benzin hergestellten Auszug in dünner Schicht eintrocknen und besprengt den Rückstand mit frischer verdünnter weingeistiger Eisenchloridlösung, so tritt jene Färbung sehr schön ein. Die Blaufärbung wird auch durch Ozon hervorgerufen und dient als Reagens auf dasselbe.

Zusammensetzung. Das Harz ist eine sehr gemischte Substanz, woraus zunächst vermittelst weingeistiger Aetzlauge *Guaiakharzsäure* $C^{20}H^{26}O^4$ gewonnen werden kann. Dieselbe ist löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, krystallisirt, obwohl das rohe Harz völlig amorph ist, und färbt sich mit Oxydationsmitteln nicht blau. Wird die Mutterlauge nach dem Auskrystallisiren des guaiakharzsauren Kaliums mit Salzsäure übersättigt, so fällt hauptsächlich *Guaiakonsäure* $C^{19}H^{20}O^5$ heraus, welche nicht krystallisirbar ist und nur amorphe Salze liefert. Sie ist sehr wenig löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, sehr lichtempfindlich und färbt sich mit Oxydationsmitteln schön blau. Wird rohes Guaiakharz mit Benzol ausgezogen, so geht ausser der Guaiakharzsäure genug Guaiakonsäure in Lösung, um die blaue Reaction zu geben.

Wird rohe Guaiakonsäure mit Aether behandelt, so bleibt als Rückstand ein amorphes Harz *(Guaiak-Betaharz).* Guaiakon-

Digitized by Google

säure beträgt ungefähr 70 pC des rohen Harzes, Guaiakharzsäure und das amorphe Harz jedes etwa 10 pC; 10 pC fallen auf nicht genauer untersuchte Stoffe.

Zersetzungen. Bei der trockenen Destillation liefert das Guaiakharz verschiedene farblose aromatische Flüssigkeiten, z. B. das nach Bittermandelöl riechende *Guaiacen* (Guaiol) C_5H_8O bei 118° siedend, *Guaiacol* $C_7H_8O_2$, *Kreosol* $C_6H_2\begin{cases}OH\\CH_3,\\CH_3\end{cases}$ beide letztere zwischen 200° und 220° übergehend.

Zuletzt sublimiren geruchlose, bei 180° schmelzende Krystalle von *Pyroguaiacin* $C_{19}H_{22}O_3$, welches sich mit Eisenchlorid grün und mit warmer Schwefelsäure blau färbt.

Beim Schmelzen des Guaiakharzes mit Kali werden ebenfalls aromatische Substanzen gebildet.

Guaiacol entsteht auch in folgender Weise: Das Vanillin ist das Aldehyd der Vanillinsäure, welche durch Oxydation des erstern oder seiner Zuckerverbindung, des Coniferins, entsteht: $C_6H_3\begin{cases}OCH_3\\OH\\COH\end{cases}$ (Methyläther des Protocatechusäurealdehyds oder Vanillin) gibt $C_6H_3\begin{cases}OCH_3\\OH\\COOH\end{cases}$ (Monomethylprotocatechusäure oder Vanillinsäure).

Wird das Calciumsalz dieser letztern mit Kalkhydrat der trockenen Destillation unterworfen, so tritt Guaiacol (Pyrocatechinmethyläther) auf:

$$(C_8H_8O_4)_2Ca \cdot CaO_2H_2 = 2CO_3Ca \cdot 2C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\OH\end{cases}$$

Vanillinsaures Calcium — Guaiacol

Geschichte. Ulrich von Hutten schilderte schon 1519 das Guaiakharz; es war im folgenden Jahrhundert in die Apotheken eingeführt, wo auch ein Gemisch der obengenannten aromatischen Flüssigkeiten durch trockene Destillation des Guaiakholzes und wohl auch des Harzes unter dem Namen Oleum ligni sancti dargestellt wurde.

Digitized by Google

XI. GRUPPE DES BENZOLS.

§ 102. BENZOL.

Vorkommen. In der Natur scheint sich Benzol unter den Bestandtheilen des Erdöles von Rangoon in Hinterindien zu finden.

Bildung. Es entsteht sehr häufig bei der trockenen Destillation organischer Körper, aus denjenigen von saurer Natur besonders bei Gegenwart von fixen Alkalien. Künstlich lässt sich das Benzol durch Condensation von 3 Molekeln Acetylen bei Rothglühhitze erhalten: $3\,(H\,C = C\,H) = C^6H^6$
Acetylen — Benzol

Darstellung. Reines Benzol erhält man durch Destillation der Benzoësaure mit dem dreifachen Gewichte Kalk:

$$\underset{\text{Benzoesäure}}{C^7H^6O^2} \cdot \underset{\text{Kalk}}{CaO} = \underset{\text{Calciumcarbonat}}{CaCO^3} \cdot \underset{\text{Benzol}}{C^6H^6}$$

Im grossen jedoch gewinnt man es aus dem bei der Destillation des Steinkohlentheers zwischen 60° und 150° übergehenden Antheile, welcher hauptsächlich Benzol, Toluol C^7H^8 und verwandte Kohlenwasserstoffe enthält. Dieses sogenannte leichte Steinkohlentheeröl wird wiederholt mit 5 pC concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, um flüchtige Basen, Naphthalin und noch andere Körper aufzunehmen, hierauf mit schwach alkalischem Wasser gewaschen und wiederholt unter fractionirter Kühlung rectificirt. Endlich setzt man das Product der Kälte aus um Krystalle von reinem Benzol zu erhalten.

Zusammensetzung.

6 C	72	92,3
6 H	6	7,7
C^6H^6	78	100,0

Eigenschaften. Bei 0° erstarrt das Benzol zu rhombischen Pyramiden, welche bei 5° schmelzen. Das specifische Gewicht des Benzols bei 15° ist = 0,88; es siedet bei 80°,5 und verbrennt leicht mit heller stark russender Flamme. Mit den flüssigen Alcoholen, mit Aether und Estern, Chloroform,

Digitized by Google

Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Ölen ist das Benzol mischbar, nicht mit Wasser. Es löst in der Wärme Schwefel, Phosphor, Jod in reichlicher Menge. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Benzol beim Schütteln zu krystallisirbarer Benzolsulfonsäure auf:

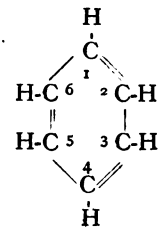
$$C^6H^6 \cdot SO^4H^2 = OH^2 \cdot \underset{\text{Benzolsulfonsäure}}{C^6H^5SO^3H}$$

Geschichte. Das Benzol wurde 1825 von FARADAY entdeckt, indem er Fett durch glühende Röhren leitete und die Destillationsproducte verdichtete; er nannte dasselbe Doppelt-Kohlenwasserstoff. MITSCHERLICH erhielt es 1833 bei der Destillation von Benzoësäure mit Kalk und bezeichnete es als *Benzin;* LIEBIG schlug dafür den Namen *Benzol* vor. 1842 wurde das Benzol von LEIGH im Steinkohlentheer aufgefunden; MANSFIELD unternahm 1847 zuerst die Gewinnung von Benzol aus dem Theer, welche seit der Einführung der Anilinfarben von so grosser Wichtigkeit geworden ist.

Nicht minder folgenreich erweisen sich die theoretischen Ansichten, welche seit 1865 von KEKULÉ in Betreff der Constitution des Benzols entwickelt und von ihm und vielen andern Chemikern auf zahlreiche andere, dem Benzol zunächst verwandte Körper, die sogenannten *aromatischen Verbindungen*, ausgedehnt worden sind.

Hiernach wird das Benzol als Grundverbindung, Kern, der aromatischen Körper aufgefasst; mit jedem Atom Kohlenstoff ist in gleicher Weise ein At. Wasserstoff verbunden; die Kohlenstoffatome jedoch haften abwechselnd mit ungleicher Affinitätskraft an einander, nämlich mit einfacher oder mit doppelter Bindung.

Die zahlreichen Reactionen, denen die aromatischen Körper unterliegen, werden versinnlicht, wenn man für den Aufbau des Benzols folgendes Schema zu Grunde legt:



Digitized by Google

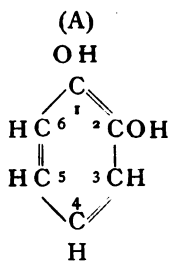
In der Benzolmolekel ist demnach das mit 2 bezeichnete Atom Kohlenstoff mit dem ersten Atom durch zwei Affinitäten verbunden, mit dem dritten Atom nur durch eine u. s. w.

Der Wasserstoff kann sehr leicht ausgetauscht werden gegen einwerthige Elemente oder einwerthige Atomgruppen. Beschränkt sich diese Substitution auf ein Atom H, so lässt sich nicht nachweisen, welches der 6 Wasserstoffatome verdrängt worden ist. Wollte man auch annehmen, dass je nach den verschiedenen Darstellungsweisen, welche Monochlorbenzol C^6H^5Cl zu liefern im Stande sind, in einem Falle das Wasserstoffatom bei 1 gegen Cl ausgewechselt worden sei, in einem andern Falle das H-Atom bei 3, so lassen sich doch keinerlei Unterschiede an dem Monochlorbenzol auffinden. Ebenso verhält sich die einwerthige Gruppe Hydroxyl, OH; wird der Austausch eines H im Benzol gegen OH in dieser oder jener Weise vollzogen, so ist das Product doch niemals etwas anderes als Phenol C^6H^5OH. Ferner liefert die einwerthige Gruppe COOH immer nur *Benzoësäure* C^6H^5COOH. Anders aber ist es, wenn zwei Wasserstoffatome des Benzolkernes ausgewechselt werden. Vorausgesetzt, dass eines der beiden Atome dasjenige bei 1 sei, so kann die Substitution eines zweiten bei 2, 3 oder 4 erfolgen. Der Abstand des eintretenden Elementes oder der Atomgruppe von 1 ist dann je nach der Eintrittsstelle ein verschiedener und die nächste Umgebung gestaltet sich ebenfalls abweichend. Erfolgt die Substitution bei 6, so bleiben diese Verhältnisse genau gleich wie in 2, und ebenso entspricht die Lage von 5 derjenigen von 3. Den Fall von Substitution in 1 und in 2 bezeichnet man als Orthostellung, 1 und 3 als Metastellung, 1 und 4 als Parastellung der einwerthigen Atome oder Atomgruppen, welche man sich als in den Benzolkern eingetreten vorstellt.

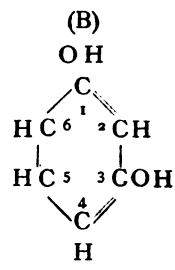
Aehnliche, nur verwickeltere Verhältnisse entstehen aus dem Eintritte von drei Atomen oder Atomgruppen.

Zu diesen theoretischen Anschauungen ist Veranlassung gegeben worden durch sehr zahlreiche Thatsachen folgender Art. Findet beispielsweise Ersatz von zwei H durch zwei Hydroxyle OH statt, so können drei verschiedene Verbindungen entstehen, nämlich Orthodihydroxybenzol, Metadihydroxybenzol und Paradihydroxybenzol:

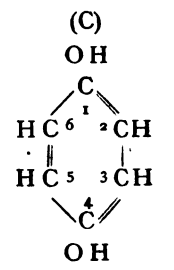
Digitized by Google



Orthostellung
1 • 2



Metastellung
1 • 3



Parastellung
1 • 4

Die bildliche Darstellung des Baues des Benzolkernes und der eben angedeuteten Vorgänge in demselben ist ein Hülfsmittel zur Verdeutlichung; durch die Namen, welche jenen Stellungen beigelegt werden, sollen in unzweideutiger Weise Unterschiede hervorgehoben werden. Den obigen Skizzen entsprechend gibt es nämlich drei wohlbekannte, procentisch gleich zusammengesetzte Körper, welche sich sehr bestimmt von einander unterscheiden. Man bezeichnet als *Ortho*-Dioxybenzol (A) das *Pyrocatechin*, als *Meta*-Dioxybenzol (B) das *Resorcin* und als *Para*-Dioxybenzol (C) das *Hydrochinon*. Die Eigenschaften dieser drei isomeren Körper gehen thatsächlich sehr weit auseinander; alle drei stammen vom Benzol ab, indem 2 (OH) statt 2 H eintritt. Die Eigenthümlichkeiten dieser Hydroxybenzole können also nur in der verschiedenen Stellung des OH ihren Grund haben. Dasselbe gilt auch von den Trihydroxybenzolen, *Pyrogallol* (Pyrogallussäure) und *Phloroglucin*, beide der Formel $C^6H^3(OH)^3$ entsprechend, welche ebenfalls ganz verschiedene Eigenschaften besitzen.

Wird im Benzolkern 1 At. H durch OH und ein anderes durch die Gruppe COOH ersetzt, so stellen die Producte, je nach dem „chemischen Orte", wo der Austausch stattgefunden, die drei nach der Formel $C^6H^4\begin{cases}COOH\\OH\end{cases}$ zusammengesetzten, aber sehr von einander abweichenden Säuren *Salicylsäure* (Orthostellung 1 • 2), *Oxybenzoësäure* (Metastellung 1 • 3) und *Paraoxybenzoësäure* (1 • 4) dar.

Aehnliches gilt von der Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure, alle drei von der Formel $C^6H^4\begin{cases}COOH\\COOH.\end{cases}$

Digitized by Google

§ 103.
PHENOL.

Bildung. Das Phenol entsteht bei der trockenen Destillation mancher organischer Stoffe, namentlich solcher, welche der Classe der aromatischen Verbindungen angehören oder dergleichen enthalten.

Das Benzol kann durch verschiedene Reactionen in Phenol übergeführt werden, da in letzterem O H die Stelle eines Atoms H in Benzol einnimmt. Auch umgekehrt lässt sich das Phenol wieder in Benzol verwandeln, z. B. durch glühenden Zinkstaub. Doch können auch Substanzen, welche der Classe der aromatischen Körper ferne stehen, Phenol liefern. Durch Destillation von Glycerin mit Chlorcalcium entsteht z. B. Glycerinäther und Phenol (§ 119).

Darstellung. Zur fabrikmässigen Gewinnung von Phenol dienen die zwischen 165° und 190° übergehenden Antheile der schweren Oele, welche durch Rectification des Steinkohlentheers erhalten werden. Indem man das so erhaltene Theeröl noch einmal oder zweimal rectificirt, gelingt es, das Phenol in hohem Grade zu concentriren. Derartige, etwa zur Hälfte aus Phenol bestehende braune Oele finden schon Verwendung als *rohes Phenol*, *Acidum carbolicum crudum*. Mit starker Natronlauge gut gemischt, liefert dasselbe einen Krystallbrei von Phenolnatrium, von welchem flüssige Kohlenwasserstoffe und andere Unreinigkeiten abgegossen werden. Das Phenolnatrium auf ungefähr 170° erhitzt, erleidet keine Zersetzung, während manche andere ihm beigemischte Körper abdestilliren oder zerstört werden. Nach dieser Röstung löst man das Phenolnatrium im zehnfachen Gewichte Wasser auf, wobei sich noch mehr fremde Substanzen ausscheiden, und gibt eine durch besondere Versuche bestimmte eben hinreichende Menge Salzäure oder verdünnter Schwefelsäure zu, um das Phenol in Freiheit zu setzen. Es erhebt sich als ölige Schicht an die Oberfläche und wird mit einer gesättigten Kochsalzlösung gewaschen, durch Chlorcalcium entwässert und wieder destillirt. Dieses Product erstarrt an kühler Stelle grösstentheils; die Flüssigkeit wird beseitigt, die Phenolkrystalle nach dem Abtropfen gepresst und noch weiterer Reinigung unterworfen, indem man sie nochmals dieselben Processe durchlaufen lässt. Nur durch so umständliches Verfahren gelingt die Trennung des Phenols von dessen homologen Begleitern, z. B. von den Kresolen $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\OH,\end{cases}$ die dem Phenol ähnlich riechen und bei 185 bis 200° sieden.

Digitized by Google

Für manche practische Zwecke ist eine vollständige Reinigung des Phenols nicht nöthig.

Zusammensetzung.			
	6 C	72	76,6
	6 H	6	6,4
	O	16	17,0
	$C^6H^5(OH)$	94	100,0

Eigenschaften. Phenol krystallisirt z. B. aus Petroleumäther in sehr langen, farblosen Nadeln von 1,065 spec. Gew. bei 18°, die sich bei der Aufbewahrung nicht verändern, bei 44° schmelzen und bei 187° sieden. Die Dämpfe lassen sich leicht entzünden und liefern durch ein glühendes Rohr getrieben Benzol, Naphthalin und andere Producte. Aus offener Schale verdampft das Phenol allmälig, rasch bei 100°. Etwas weniger rein schmilzt es in niedrigerer Temperatur, röthet sich und wird an der Luft feucht. Es besitzt einen eigenthümlichen, bei grösserer Reinheit nicht unangenehmen Geruch und schmeckt, z. B. in 100 Wasser gelöst, süss, dann nicht eben sehr anhaltend brennend und kratzend. Aeusserlich wirkt das Phenol ätzend, innerlich giftig.

91,3 Th. Phenol verbinden sich mit 8,7 Wasser zu Krystallen $(C^6H^5OH)^2 + OH^2$, welche schon bei 16° schmelzen und das Wasser von 100° ab zu verlieren beginnen; eine Beimengung dieses Hydrates oder des Kresols drückt den Schmelzpunct des Phenols herab oder verhindert die Erstarrung bei gewöhnlicher Temperatur.

Mit 20 Th. Wasser von 17° gibt reines Phenol eine klare, Lakmus nicht verändernde Flüssigkeit. Es wird ferner sehr leicht aufgenommen von Aether, Chloroform, 4 Th. Schwefelkohlenstoff, von Weingeist und absolutem Alcohol, Glycerin und kaustischen Alkalien. Weniger reines Phenol löst sich viel spärlicher und gibt mit den drei erstgenannten Flüssigkeiten trübe Lösungen, wenn es noch Wasser enthält. In kaltem Petroleumäther ist das Phenol wenig löslich, aber reichlich beim Erwärmen. Von alkalischen Carbonaten und manchen andern gesättigten Salzlösungen wird es nur in geringer Menge aufgenommen.

20 Th. Phenol geben mit 10 starkem Weingeist oder absolutem Alcohol und 1 Th. officineller Eisenchloridlösung eine grüne Flüssigkeit, welche auf Zusatz von viel Wasser klar bleibt und eine schön violette, ziemlich beständige Farbe annimmt, sofern die Verdünnung nicht das Verhältniss von 2000 Wasser auf 1 Phenol überschreitet. Dieselbe violette Farbe wird durch Eisenchlorid in wässeriger Phenollösung hervorge-

Digitized by Google

rufen, nicht aber durch reducirtes Eisen, das man mit weingeistigem oder wässerigem Phenol schüttelt.

Durch wässerige oder alcoholische Auflösungen von Metallsalzen wird die Auflösung des Phenols in Weingeist oder in ungefähr 20 Th. Wasser nicht gefällt. Die letztere trübt concentrirte Eiweisslösung und erzeugt auf Zutröpfeln von Essigsäure eine reichliche Fällung; durch überschüssige Essigsäure wird das Eiweiss wieder aufgelöst.

Bromdämpfe, welche man in reichlicher Menge nach und nach in wässerige Phenollösung fallen lässt, erzeugen ohne Färbung einen flockigen weissen Niederschlag von Tribromphenol $C^6H^2Br^3.OH$, welcher aus Weingeist in Nadeln anschiesst, die bei 92° schmelzen und unzersetzt destillirbar sind. Sehr viele andere Verbindungen, wie z. B. die Alkaloïde, das Aloïn, Leim werden durch Brom ebenfalls gefällt, doch ist das Bromphenol so schwer löslich, dass es noch aus einer Flüssigkeit zierlich krystallisirt, welche in 57 000 Th. nur 1 Th. Phenol enthält. Dem Bromphenol kann das Brom durch Digestion mit Natriumamalgam und etwas Wasser entzogen, und so das Phenol wieder hergestellt und in Lösung gebracht werden.

Wenn man Phenollösungen mit ein wenig Ammoniak versetzt und Bromdampf dazu treten lässt, so entsteht eine blaue Verbindung, welche weder von Choroform noch von Aether aufgenommen wird, sondern in der wässerigen Schicht gelöst bleibt; das Chloroform färbt sich dabei röthlich. Weingeist gibt mit der blauen Verbindung eine grüne Lösung, welche nach dem Eintrocknen einen rothen Rückstand hinterlässt, der durch Ammoniak wieder blau wird. Auf Zusatz von Säuren wird die blaue Verbindung roth und löst sich dann in Aether; wird nochmals Ammoniak zugesetzt, so tritt wieder die blaue Färbung auf, geht aber vom Aether in die wässerige Schicht über. Diese Reactionen eignen sich zum Nachweise kleinster Mengen Phenol; wenn auch nur die Wandungen eines Reagirrohres mit ammoniakhaltigem Phenol befeuchtet werden, so tritt auf Zusatz von Bromdampf Blaufärbung ein.

Ebenso kann auch die rothe Färbung benutzt werden, welche eine wässerige Phenollösung beim Erwärmen mit einer Auflösung von Quecksilberoxydulnitrat annimmt.

Salpetersäure verwandelt das Phenol je nach ihrer Concentration und der Dauer der Einwirkung in Nitrophenol $C^6H^4NO^2.OH$, Dinitrophenol $C^6H^3(NO^2)^2.OH$ oder Trinitrophenol *(Picrinsäure)* $C^6H^2(NO^2)^3.OH$.

Phenol wird bei 17° mit Leichtigkeit ohne Erhitzung von

Digitized by Google

mässig concentrirter Schwefelsäure (1,82 spec. Gew.) aufgenommen; erst bei Anwendung stärkerer Säure tritt hierbei Erwärmung ein. Von 60 bis 70° an bildet sich einbasische krystallisirbare Phenolsulfonsäure:

$$C^6H^5.OH \cdot SO^4H^2 = OH^2 \cdot C^6H^4.OH.SO^2.OH$$

Je nach der Temperatur bei der Einwirkung der Schwefelsäure und der Dauer derselben tritt der Rest $SO^2.OH$ an verschiedener Stelle ein und liefert Orthophenolsulfonsäure oder Paraphenolsulfosäure (vergl. Zinksulfophenolat § 272). Die dritte isomere Verbindung, Metaphenolsulfonsäure entsteht hierbei nicht, sondern bei der Erhitzung von metadisulfonbenzolsaurem Kalium $C^6H^4(SO^2.O)^2K^2$ mit Ätzkali. Rauchende Schwefelsäure liefert zweibasische Phenoldisulfonsäure $C^6H^3\begin{cases}2(SO^3H)\\OH\end{cases}$

§ 104.

Das Phenol ist ein Repräsentant einer Anzahl sehr eigenthümlicher Verbindungen, welche allgemein als *Phenole* bezeichnet werden. Sie entstehen aus aromatischen Verbindungen durch Eintritt von OH an Stelle von Wasserstoff: Benzol C^6H^6 gibt Phenol $C^6H^5.OH$. Vom Aethan C^2H^6 stammt in ähnlicher Weise der Aethylalcohol $C^2H^5(OH)$ ab. Man hat daher das Phenol als *Phenylalcohol* bezeichnet, auch wohl darauf aufmerksam gemacht, dass es sich mit Schwefelsäure verbindet. Während aber das Product hier eine recht beständige Sulfonsäure ist, erhält man durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf einwerthige Alcohole Alkylsulfate (vergl. bei Aether § 29). Von diesen Alcoholen unterscheidet sich das Phenol ferner dadurch, dass es bei der Oxydation weder ein Aldehyd C^6H^4O, noch eine Säure $C^6H^4O^2$ liefert und ebenso wenig mit Chlorwasserstoff reagirt. Wird Phenol mit Chromsäure oxydirt, so entsteht unter anderem auch Chinon $C^6H^4O^2$, ein nicht saurer Körper von ganz anderer Art als die Oxydationsproducte der Alcohole. Mit mehr Recht lässt sich das Phenol als Säure auffassen, in sofern als es mit stark alkalischen Basen sehr leicht Verbindungen liefert, worin H des Hydroxyls dem Metall weicht und welche zum Theil krystallisiren. Doch werden diese Verbindungen durch Kohlensäure zersetzt; in Ammoniak gelöstes Phenol vermag dasselbe bei gelindester Erwärmung nicht mehr zu binden. Das Phenol ist unfähig die Kohlensäure auszutreiben; endlich fehlt ihm die Gruppe COOH, welche für die organischen Säuren so höchst bezeichnend ist. Die Namen *Carbolsäure* oder *Phenylsäure* sind daher für das Phenol nicht zutreffend.

Digitized by Google

Prüfung. Die Reinheit des Phenols ergibt sich aus der Ermittelung seiner oben angeführten Eigenschaften, wobei zu beachten ist, dass ein weniger reines, bei etwa 30° schmelzendes, erst in 50 Theilen Wasser lösliches und etwas röthliches Präparat von den Pharmacopöen mit Recht noch zugelassen wird.

Bei rohem, dunkel gefärbtem flüssigem Phenol ist eine quantitative Bestimmung erforderlich. Man bindet zu diesem Zwecke das Phenol an Aetznatron, scheidet es aus dieser Verbindung wieder ab, wie oben bei der Darstellung, sowie bei Phenolnatrium angegeben und wiegt es in geschlossenem Gefässe. Man kann auch nach einer vorläufigen Reinigung des rohen Phenols dasselbe in Wasser lösen, mit Bromdampf zusammenbringen, den Niederschlag von Tribromphenol bei 90° trocknen, wägen und daraus den Phenolgehalt berechnen. Bei Ueberschuss von Brom entsteht nur die dreifach gebromte Verbindung $C^6H^2Br^3(OH)$.

Geschichte. Das Phenol wurde 1834 zuerst von RUNGE in Oranienburg aus Steinkohlentheer dargestellt und deshalb als Carbolsäure bezeichnet. LAURENT erhielt es 1840 reiner, stellte seine Zusammensetzung fest, lehrte es genau kennen und nannte es Phenylhydrat oder Phensäure, acide phénique (nach *φαίνωμαι*, ich leuchte, mit Bezug auf den Theer der Leuchtgasfabrication, aus welchem das Phenol erhalten wird); GERHARDT führte den Namen Phenol ein. Es wurde zuerst in einiger Menge von SELL in Offenbach dargestellt, besonders aber seit 1859 in grossartigem Masstabe von CRACE-CALVERT in Manchester, nachdem die ausgezeichneten fäulnisswidrigen Eigenschaften des Phenols die allgemeinste Aufmerksamkeit auf sich zu ziehen begonnen. Diese waren am Steinkohlentheer und dem rohen Phenol zuerst 1859 durch LE BOEUF in Bayonne, dann durch LEMAIRE in Paris bemerkt und verwerthet worden; aber die hohe Bedeutung des Phenols in reinerem Zustande wurde erst seit 1863 durch den Chirurgen LISTER in Edinburg erkannt und sicherte alsbald dem Phenol eine der ersten Stellen im Arzneischatze wie in der Technik.

PHENOLNATRIUM. — NATRIUM CARBOLICUM.

Stark concentrirte Natronlauge vereinigt sich unter Wärmeentwickelung mit Phenol zu einer nach dem Erkalten krystallinischen Masse von C^6H^5ONa, welche in überschüssiger Lauge

Digitized by Google

nicht löslich ist. Officineller *„Liquor natri carbolici"* wird erhalten, indem man 5 Theile Phenol mit 1 Theile Aetzlauge mischt und mit 4 Theilen Wasser verdünnt. Diese Flüssigkeit ist alkalisch, mit Wasser und Weingeist mischbar und scheidet auf Zusatz von Säuren Phenol in Tropfen aus.

Das Moleculargewicht des Phenols beträgt 94 und Na O H = 40; die officinelle Lauge enthält 31 pC Na O H. 94 Th. Phenol erfordern demnach 129 Th. Natronlauge und auf 5 Th. Phenol kommen somit $6_{,9}$ Theile Lauge. Da die Praxis nur 1 Theil derselben vorschreibt, so wird eine Lösung von Phenolnatrium in viel Phenol und Wasser erhalten.

Phenolnatrium erhält man auch durch Eintragen von Natrium in erwärmtes Phenol, bis das Metall nicht mehr aufgenommen wird und die Wasserstoffentwickelung nachlässt. Die Verbindung krystallisirt nicht so leicht wie Phenolkalium.

§ 105. KREOSOT.

Darstellung. Das Kreosot ist ein Gemenge phenolartiger Körper, welche in den Rectificationsproducten des Buchenholztheeres (vergl. bei Holzessig § 44) vorhanden sind. Indem man dieselben mit Aetznatron durchschüttelt, erhält man Natriumverbindungen der Phenole, von welchen sich verschiedene Unreinigkeiten als leichtere wasserreichere Schicht abheben lassen. Hierauf werden die Phenole durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, abdestillirt, mit schwach alkalischem Wasser gewaschen und zwischen 204° und 210° rectificirt; oft ist eine Wiederholung der angedeuteten Behandlung erforderlich, um farbloses Kreosot zu erhalten. Die Erzeugung desselben ist auf nur sehr wenige deutsche und englische Fabriken beschränkt.

Eigenschaften. An der Luft färbt sich das anfangs farblose Kreosot bald röthlich gelb; es besitzt eine höchst eigenthümlichen Geruch, schmeckt brennend und ätzend und ist ohne Wirkung auf Lakmuspapier. Sp. G. = $1_{,03}$ bis $1_{,08}$; Siedepunkt ungefähr 203°. Das Kreosot ist etwas dickflüssig und bleibst selbst bei — 27° noch flüssig; es ist mischbar mit Aether, absolutem Alcohol, Benzin, Chloroform, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, aber nur wenig löslich in Wasser. Einzelne Kreosotsorten sind mit entwässertem Glycerin klar mischbar, andere nicht.

Mit 120 bis 150 Theilen heissen Wassers gibt das Kreosot eine klare Lösung, die sich beim Erkalten trübt und allmählich nach Ausscheidung von Kreosottropfen klärt. Eine solche, durch ruhiges Stehen oder Filtration bereitete, noch ziemlich bren-

Digitized by Google

nend schmeckende Lösung ist die *Aqua Kreosoti*. Nimmt man nur 100 Th. Wasser, so erhält man ein trübes, sich langsam klärendes Kreosotwasser. Frisch bereitete klare wässerige Kreosotlösung nimmt mit einem Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung dieselbe blaue Farbe an wie eine Phenollösung, geht aber sofort in grau und auf Zusatz von Weingeist in grün über. Bei Verdünnung von 1 Th. Kreosot auf 1000 jedoch tritt die Blaufärbung nicht mehr ein. Kreosot oder Kreosotwasser färben sich in Berührung mit Bromdampf rothbraun.

20 Th. Kreosot mit 1 Th. Eisenchloridlösung geschüttelt, färben sich dunkler und nehmen auf Zusatz von 10 Th. Weingeist eine gelbgrüne Farbe an, welche allmählich in braun übergeht; verdünnt man mit 200 Wasser, so scheidet sich Kreosot in Tropfen aus und die übrige Flüssigkeit ist nicht gefärbt. Mit reducirtem Eisen und Weingeist geschüttelt, färbt sich das Kreosot nicht.

In wässerigem Natron und Kali von der officinellen oder stärkerer Concentration ist das Kreosot reichlich löslich.

Fügt man zu Kreosot, das mit etwas Aether verdünnt ist, eine concentrirte alcoholische Kalilösung, so erhält man einen Krystallbrei von Kreosolkali $C^8H^9KO^2 + OH^2$, welcher sich in Wasser klar löst.

Mit dem Phenol theilt das Kreosot die Eigenschaft, Fäulniss und Gärung zu hindern; die Giftigkeit des Kreosotes ist weit geringer.

Zusammensetzung. Die hauptsächlichsten im Buchenholz-Kreosot vorhandenen Körper sind: die *Kresole* oder Hydroxytoluole $C^6H^4\begin{cases}OH\\CH^3\end{cases}$, von welchen wenigstens zwei der drei theoretisch möglichen isomeren Modificationen hier vorkommen; ihre Siedepuncte liegen zwischen 185 und 200°. Ferner *Phlorol*, entweder Dimethylphenol $C^6H^3\begin{cases}(CH^3)^2\\OH\end{cases}$ oder Aethylphenol $C^6H^4\begin{cases}C^2H^5\\OH\end{cases}$, eine bei 220° siedende, bei —18° nicht erstarrende Flüssigkeit. *Guaiacol* oder Pyrocatechinmethyläther $C^6H^4\begin{cases}OCH^3\\OH\end{cases}$ identisch mit dem aus Guaiakharz (§ 101), unlöslich in Glycerin, endlich *Kreosol* $C^6H^3\begin{cases}OCH^3\\OH\\CH^3\end{cases}$, Siedepunct 219°.

Die Verhätnisse, in welchem diese Körper gemischt sind, wechseln, so dass auch das Verhalten der Kreosotsorten zu den Reagentien nicht genau gleich ist.

Digitized by Google

Prüfung. Das Kreosot kann mit Phenol verwechselt und verfälscht werden, mit dem es manche Aehnlichkeit hat. In reinem Zustande sind beide sehr leicht zu unterscheiden, nicht aber, wenn sie gemischt vorliegen. Von Interesse wäre es, in dem weit theureren und in vielen Fällen anders wirkenden Kreosot eine Beimischung von Phenol ausfindig machen zu können, aber die Eigenschaften des letztern werden durch die Gegenwart des Kreosots sehr verdeckt. Phenol in 100 Wasser gibt z. B. mit Eisenchlorid eine tagelang unverändert blaue Mischung; schüttelt man aber wässerige Phenollösung mit Kreosot, so verschwindet die alsdann durch Eisenchlorid hervorzurufende blaue Farbe nunmehr eben so rasch, als wenn Kreosot allein genommen worden wäre. Es gibt kein sicheres Mittel, um kleine Mengen Phenol in einfacher Weise im Kreosot aufzufinden; erst bei starkem Zusatze von ersterem treten seine Eigenschaften hinlänglich in den Vordergrund.

Die Prüfung muss darauf ausgehen, zu zeigen, dass das Kreosot nicht von weniger als 120 Th. kalten Wassers gelöst werde, dass es nicht unter 200° siede und beim Schütteln mit 100 Th. Wasser demselben Geruch und Geschmack des Kreosots mittheile.

Geschichte. Das Kreosot wurde 1832 durch REICHENBACH zu Blansko in Mähren aus dem Buchenholztheer abgeschieden; er setzte voraus, dass es beim Räuchern des Fleisches hauptsächlich mitwirke und benannte es demgemäss nach κρέας (Genitiv κρέως) und σώζειν, bewahren, retten. Das Kreosot wurde dann mit dem Phenol verwechselt, bis HLASIWETZ 1858 die Verschiedenheit nachwies.

§ 106. BENZOËSÄURE. — ACIDUM BENZOÏCUM.

Vorkommen. Das Microscop zeigt im Benzoëharze Krystalle von Benzoësäure, welche sich durch erwärmten Schwefelkohlenstoff ausziehen lassen. Perubalsam, Tolubalsam, das Canangaöl oder Ilang-Ilang-Oel von *Cananga odoratissima* HOOKER & THOMS. (*Unona odoratissima* DUN.) auf den Philippinen, enthalten Ester der Benzoësäure; die beiden Balsame auch freie Benzoësäure und Zimmtsäure sowie Ester der letztern.

Bildung. Das Benzaldehyd (Bittermandelöl) geht an der Luft allmälig in Benzoësäure über, rascher bei gelinder Einwirkung von Chromsäure oder Salpetersäure:

$$\underset{\text{Bittermandelöl}}{C^6H^5.CHO} + O = \underset{\text{Benzoësäure.}}{C^6H^5.COOH}$$

Digitized by Google

Wenn Brombenzol mit Natrium tagelang im Wasserbade erhitzt und ein Strom trockener Kohlensäure durchgeführt wird, so entsteht Natrium-Benzoat: $C^6 H^5 Br \cdot 2 Na \cdot C O_2 = Na Br \cdot C^6 H^5 C O O Na$. Brombenzol (Phenylbromid) bildet sich bei wochenlangem Zusammenstehen von 1 Mol. Benzol und 2 At. Brom in gewöhnlicher Temperatur; nach dem Waschen mit wässerigem Kali geht bei 154° siedendes Brombenzol über.

Mit Kaliumchlorat gemengtes und mit Salzsäure durchfeuchtetes Naphthalin $C^{10} H^8$ geht grossentheils über in $C^{10} H^8 Cl^4$, welches man im Wasserbade durch Salpetersäure in Phthalsäure umwandelt. Diese wird an Kalk gebunden und während einiger Stunden bei Luftabschluss mit Kalk auf 300° bis 350° erhitzt, wodurch Benzoat entsteht:

$$2 C^6 H^4 \begin{cases} C O O \\ C O O \end{cases} Ca \cdot Ca O^2 H^2 = 2 CO^3 Ca \cdot (C^6 H^5 C O O)^2 Ca$$

Phthalsaures Calcium — Benzoësaures Calcium.

Letzteres wird aus kochendem Wasser umkrystallisirt und mit Salzsäure zerlegt.

Darstellung. — A, *der pharmaceutischen Säure.* Officinell ist nicht die reine Säure, sondern eine mit geringen Mengen brenzlicher Stoffe behaftete; letztere bilden sich, zum Theil vielleicht auf Kosten der Benzoësäure selbst, wenn sie aus dem Benzoëharze direct sublimirt wird. Der grösste Theil desselben besteht aus amorphem, bei 75 bis 95° schmelzbarem Harze, welches die für sich erst bei 120° schmelzende Säure einhüllt und ihre Verflüchtigung hindert. Es kommt also darauf an, die Sublimation dadurch zu erleichtern, dass man die Benzoë nur in dünner Schicht erhitzt. Bei 145° verdampft die Benzoësäure schon sehr reichlich und von da ab bis gegen 200° bilden sich auch die gewünschten empyreumatischen Nebenproducte. Ueber das flache eiserne Gefäss, in welchem die Benzoë langsam und anhaltend erhitzt wird, legt man ein Blatt des porösesten Papieres, um die zurückfallenden Krystalle nicht wieder in das erweichte Harz gelangen zu lassen. Die sublimirenden Krystalle verdichten sich grösstentheils an den Wänden eines aus starkem Papier geformten Hutes, welcher auf das Sublimationsgefäss gebunden wird. Dieser einfache Apparat kann in verschiedener Weise vervollkommnet werden, namentlich auch dadurch, dass man einen lebhaften Luftstrom durch denselben führt, welcher die Verdampfung der Benzoësäure wesentlich beschleunigt.

Immerhin ist es unmöglich, auf trockenem Wege die sämmtliche Säure zu gewinnen; die Ausbeute pflegt 8 pC nicht zu übersteigen.

Digitized by Google

B. *Darstellung der Säure aus Benzoë auf nassem Wege.* Diese lässt sich auf die Löslichkeit des benzoësauren Calciums in kochendem Wasser gründen. Der Säuregehalt der Benzoë bleibt wohl immer unter 20 pC; 2 Mol. Säure = 244 verlangen zur Sättigung 56 Ca O, 20 Th. Benzoësäure also 4,6 Th. Aetzkalk. Da aber auch der amorphe Theil der Benzoë von saurer Natur ist, so beansprucht sie weit mehr Kalk, denn in erster Linie wird sich das unlösliche Calciumsalz der amorphen Harzsäure bilden. Man digerirt 4 Th. gepulverte Benzoë mit 1 Th. Kalk und 10 Th. Wasser einen Tag lang unter Erneuerung des Wassers, kocht dann mit 50 Wasser unter Umrühren auf etwa 30 bis 40 ein, filtrirt heiss, kocht den Rückstand nochmals aus und concentrirt die gesammte Lösung auf 15 Th. Diese kann durch Kohlensäure von überschüssigem Kalk und etwas Harz befreit werden und lässt hierauf nach Zusatz von Salzsäure allmählich die Benzoësäure anschiessen, welche mit ein wenig kaltem Wasser gewaschen, gepresst und aus ihrem zwanzigfachen Gewichte kochenden Wassers umkrystallisirt wird.

Dieser für sich den Anforderungen der Pharmacopöen nicht entsprechenden Säure können die vorgeschriebenen Eigenschaften ertheilt werden, wenn man sie mit etwas Benzoë der Sublimation nach A unterwirft.

C. *Benzoësäure aus Hippursäure.* Chinasäure, Benzoësäure und andere aromatische Verbindungen werden im Organismus in Hippursäure umgewandelt; Natriumsalze und Calciumsalze der letztern finden sich im Harne der Grasfresser. Wird Harn der Pferde oder Kühe auf $^1/_6$ oder $^1/_{10}$ concentrirt und mit Salzsäure versetzt, so fällt die Hippursäure heraus. Durch Kochen mit Aetzlauge oder concentrirter Salzsäure zerfällt sie in Amidoessigsäure, den sogenannten Leimzucker (Leimsüss, Glycocoll) und Benzoësäure:

$$\underset{\text{Hippursäure}}{CH^2\text{-}COOH \\ NH\text{-}CO.C^6H^5} + OH^2 = \underset{\text{Leimzucker}}{CH^2(NH^2)COOH} \cdot \underset{\text{Benzoësäure.}}{C^6H^5COOH}$$

An dieser Benzoësäure pflegt ein unangenehmer, oder jedenfalls ein von der officinellen Säure abweichender Geruch, stark zu haften, der sie von pharmaceutischer Verwendung ausschliesst.

Zusammensetzung der Benzoësäure.			
7 C	84	68,9
6 H	6	4,9
2 O	32	26,2
C^6H^5COOH	122	100,0

Digitized by Google

§. 107.

Eigenschaften. Sublimirte Säure bildet Blättchen und sehr lockere weiche Nadeln; aus verdünntem Weingeist krystallisirt sie in sechsseitigen Säulen, deren spec. Gew. bei 17° höher ist als 1,27; sie sinken in Schwefelkohlenstoff unter. Bei 120° schmilzt Benzoësäure zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit, welche bräunlich gefärbt ist, wenn man den Versuch nicht mit reiner, sondern mit officineller Säure anstellt. Die geschmolzene Masse ist nach dem Erkalten strahlig krystallinisch und schwimmt nunmehr auf Schwefelkohlenstoff. Bei 249° siedet die Säure und gibt Dämpfe aus, welche die Schleimhäute sehr stark angreifen. Mit Wasserdampf lässt sich Benzoësäure leicht verflüchtigen.

Dieselbe erfordert bei gewöhnlicher Temperatur 500 Th. Wasser zur Lösung, bei 100° nur 15 Th. Sie löst sich ferner bei 15° in 3 Th. Weingeist von 0,830 sp. Gew. (bei Siedehitze schon in ihrem gleichen Gewichte), im doppelten Gewichte absoluten Alcohols bei 15°, in 3,2 Theile reinen Aethers, in 15 Theile Schwefelkohlenstoff von 30°. Auch ätherische Oele vermögen Benzoësäure zu lösen. Dieselbe ist geruchlos und schmeckt deutlich sauer; die wässerigen Lösungen röthen Lakmus und werden durch Eisenchloridlösung nicht verändert.

Von der reinen Säure weicht die ausschliesslich officinelle nur durch den Geruch, auch wohl durch schwach gelbliche Färbung ab. Der Schmelzpunct wird zwar durch Verunreinigungen leicht herabgedrückt; in der richtig beschaffenen officinellen Säure fallen dieselben aber allzu wenig ins Gewicht.

Die Benzoësäure vermag Fäulniss und Gärung in ähnlicher Weise zu verzögern oder zu verhindern, wie das Phenol und die Salicylsäure.

Prüfung. Die officinelle Säure muss den besondern angenehmen Geruch darbieten und bis auf etwas Kohle im Glasröhrchen vollkommen flüchtig sein. Mit wenig Ammoniak gibt sie eine gelbliche, nicht völlig klare Lösung.

Von andern hier in Betracht kommenden organischen Säuren unterscheidet sie sich dadurch, dass sie vom fünfzehnfachen Gewichte kochenden Schwefelkohlenstoffes aufgenommen wird; beim Erkalten scheidet sich die Benzoësäure allerdings wieder zum grössten Theil in Krystallnadeln ab. Reine Benzoësäure wird reichlich und ohne Färbung von kalter, concentrirter Schwefelsäure gelöst; officinelle Säure nimmt dabei namentlich bei gelinder Erwärmung, eine bräunliche Färbung

Digitized by Google

an, die aber nicht zu vergleichen ist mit der Schwärzung, welche z. B. durch Weinsäure oder Citronsäure hervorgerufen wird, und in Wasser gegossen gibt die Benzoësäurelösung einen weissen Niederschlag von unveränderter Säure in farbloser Flüssigkeit.

Oxalsäure mit Schwefelsäure erwärmt, zerfällt unter lebhaftem Aufbrausen in Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser: $\left.\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right\}$ gibt $OH^2.CO.CO^2$, während Benzoësäure sich ohne Gasentwickelung in gelinde erwärmter concentrirter Schwefelsäure löst. Um auf Oxalsäure zu prüfen, würde man ausserdem die Benzoësäure mit 5 Th. Wasser schütteln, wodurch in der Kälte sehr wenig Benzoësäure, wohl aber die Oxalsäure in Lösung gehen würde. Die letztere mit Ammoniak neutralisirt, fällt aus Gypslösung oxalsaures Calcium.

Hippursäure schwärzt sich beim Erwärmen in concentrirter Schwefelsäure; im Rohr für sich erhitzt, gibt sie ein rothes Sublimat, hauptsächlich aus Benzoësäure bestehend, und viel Kohle, so dass sie in Benzoësäure leicht aufzufinden ist.

Manche Sorten Benzoë enthalten *Zimmtsäure*, welche sich bei der Darstellung der Benzoësäure mit derselben sublimirt oder niederschlägt. Dieser letztern in ihrem Verhalten im allgemeinen sehr ähnlich, unterscheidet sich doch die Zimmtsäure $C^6H^5.CH.CH.COOH$ dadurch, dass sie sich zu Bittermandelöl (Benzaldehyd) oxydiren lässt, während die Benzoësäure zunächst von Oxydationsmitteln wenig angegriffen wird. Der Geruch des Bittermandelöles ist eigenthümlich genug, um selbst einen geringen Gehalt von Zimmtsäure erkennen zu lassen. Man zerreibt eine sehr kleine Menge der zu prüfenden Säure mit ungefähr gleich viel übermangansaurem Kalium oder Kaliumbichromat und etwas Schwefelsäure, erwärmt ganz gelinde mit 10 Wasser in einer Röhre, verschliesst leicht und beobachtet den Geruch nach dem Erkalten:

$$\underset{\text{Zimmtsäure}}{C^9H^8O^2} + 4\,O = OH^2 \cdot 2\,CO^2 \cdot \underset{\text{Bittermandelöl}}{C^6H^5CHO}$$

Da das Moleculargewicht der Zimmtsäure = 148 erheblich grösser ist, als dasjenige der Benzoësäure (122), so kann auch ein vergleichender Sättigungsversuch mit titrirter Aetzlauge über die Reinheit der Säure einigermassen belehren.

Geschichte. In der mittelalterlichen Pharmacie wurden die verschiedensten Substanzen der trockenen Destillation unterworfen, um sogenannte flüchtige Öle zu gewinnen. Bei dieser Gelegenheit bemerkte schon 1556 der Astrolog MICHAEL NOSTRA-

Digitized by Google

DAMUS die Sublimation von Benzoësäure, welche sehr bestimmt von BLAISE DE VIGENÈRE († 1596) als „*aiguilles et filaments*" beschrieben wurde. Wahrscheinlich bereitete man die Säure dann sehr bald auch besonders; 1629 wurde sie als *Flores Benzoës* in deutschen Apotheken gehalten und TURQUET DE MAYERNE gab um diese Zeit eine Anleitung zur Sublimation von Benzoësäure, indem er das Harz in einem irdenen Topf mit übergestülpter Papiertüte erhitzen lehrte.

HAGENDORN in Görlitz stellte sie 1671 zuerst auf nassem Wege dar, LÉMERY erkannte sie als Säure. 1832 wurde ihre Zusammensetzung durch LIEBIG und WÖHLER festgestellt.

FOURCROY und VAUQUELIN entdeckten 1799 die Hippursäure und hielten sie für Benzoësäure; LIEBIG erkannte 1830 ihre Eigenthümlichkeit.

§ 108. SALICYLSÄURE. — ACIDUM SALICYLICUM.

Vorkommen. Die Blüthen von *Spiraea Ulmaria* L. geben an Aether Salicylsäure ab und das mit Wasser destillirte Öl derselben und der Blüthen andrer krautiger Spiraea-Arten besteht grösstentheils aus Salicylaldehyd $C^6H^4\begin{cases}CHO\\OH\end{cases}$ und Salicylsäure. Die unterirdischen Organe dieser Spiraeen scheinen Salicylmethylester zu enthalten.

Die Blätter der nordamericanischen Ericacee *Gaultheria procumbens* L. geben ein ätherisches Öl, Wintergrünöl, welches bis 90 pC Salicylmethylester $C^6H^4\begin{cases}COO(CH^3)\\OH\end{cases}$, neben Gaultherylen $C^{10}H^{16}$, enthält. Die Rinde der nordamericanischen *Betula lenta* L. liefert, nach einer Art Gärung der Destillation unterworfen, denselben Ester.

Die Blätter der *Gaultheria punctata* BLUME auf Java geben 1,15 Procent Öl, welches grösstentheils aus Salicylmethylester besteht, woran *Gaultheria leucocarpa* BL., eine ebenfalls in den Gebirgen Javas einheimische Art, etwas weniger reich zu sein scheint. Beinahe ganz aus demselben besteht hingegen das Öl der *Andromeda Leschenaultii* DC, einer in grosser Menge auf den Nilagiri-Bergen Vorderindiens wachsenden Ericacee. Die in Deutschland weit verbreitete *Monótropa Hypópitys* L. liefert, bei beginnendem Aufblühen destillirt, ein ähnliches Öl in äusserst geringer Menge.

Dem Öle der *Gewürznelken* lässt sich wenigstens bisweilen ebenfalls Salicylsäure entziehen; auch im Öle der Bukublätter von *Barosma crenulata* HOOKER und anderer Arten, Familie der Rutaceae, scheinen Salicylsäure-Ester vorzukommen.

Digitized by Google

Bildung. Salicylsäure lässt sich unter anderem auch aus Salicin gewinnen, welches durch Mandeleiweiss in Traubenzucker und Salicylalcohol (Saligenin) gespalten wird; mit Kali geschmolzen liefert letzterer, oder auch das Salicin direct, salicylsaures Kalium:

$$C^6H^4\begin{cases}CH^2OH\\OH\end{cases} \cdot KOH = {}_4H \cdot C^6H^4\begin{cases}COOK\\OH\end{cases}$$

Salicylalcohol — Salicylsaures Kalium

Letzteres Salz erhält man auch, wenn das Öl der Gaultheria mit starker Kalilauge destillirt wird; der Kohlenwasserstoff geht, nebst wässerigem Methylalcohol, bei 160° über und der in Wasser gelöste Rückstand lässt auf Zusatz von Salzsäure Salicylsäure fallen. — Wird jenes Öl mit Jodwasserstoff gesättigt, so erstarrt es nach dem Erkalten zu einem Krytallbrei von Salicylsäure, von welcher das bei 43° siedende Jodmethyl nebst dem Gaultherylen abdestillirt werden kann:

$$C^6H^4\begin{cases}COO(CH^3)\\OH\end{cases} \cdot HJ = CH^3J \cdot C^6H^4\begin{cases}COOH\\OH\end{cases}$$

Ester des Gaultheriaöles — Jodmethyl — Salicylsäure

Durch Salpetersäure oder schon durch Kochen mit Kupferoxyd lässt sich das Salicylaldehyd (salicylige Säure) zu Salicylsäure oxydiren.

Primula-Campher $C^{22}H^{24}O^{10}$ gibt durch Chromsäure oxydirt Salicylsäure.

Darstellung. Man dampft möglichst concentrirte Natronlauge mit der entsprechenden Menge Phenol (vergl. § 104 bei Phenolnatrium) zu staubigem Pulver ein, welches sogleich in einer metallenen Retorte auf 100° erwärmt und einem Strome trockener Kohlensäure ausgesetzt wird. Man bringt die Temperatur sehr allmählich auf 180°, steigert sie, sobald Phenol übergeht, auf 220° und erhält sie zuletzt auf 250°, bis kein Phenol mehr abdestillirt. In der Retorte bleibt die Hälfte desselben in Form des Dinatriumsalicylates zurück, die andere Hälfte entzieht sich der Umwandlung und geht unverändert in die Vorlage:

$$2\,C^6H^5ONa \cdot CO^2 = C^6H^5OH \cdot C^6H^4\begin{cases}COONa\\ONa\end{cases}$$

Das Natriumsalz wird in Wasser gelöst, durch Salzsäure zersetzt, die Salicylsäure abfiltrirt, gewaschen und durch Umkrystallisiren aus 25 Th. heissen Wassers und Sublimation in überhitztem Wasserdampfe gereinigt.

Digitized by Google

Man erhält die Salicylsäure vollkommen farblos, wenn man ihre Lösung in warmem Wasser mit Natriumcarbonat sättigt und Bleizucker dazu tröpfelt, bis das Filtrat entfärbt ist, wobei man die Flüssigkeit durch angemessenen Zusatz von verdünntem Ammoniak neutral erhält. Man filtrirt von dem braunen Niederschlage ab, säuert mit einigen Tropfen Salzsäure an, fällt die geringe Menge Blei mit Schwefelwasserstoff und schlägt aus dem durch Aufkochen vom Schwefelwasserstoff befreiten Filtrate die Salicylsäure mit Salzsäure nieder. In den Fabriken scheint jedoch die Reinigung der Salicylsäure hauptsächlich durch Dialyse ihrer Lösung in verdünntem Weingeist ausgeführt zu werden.

Kali wirkt bei obigem Verfahren auf das Phenol in gleicher Weise, doch entsteht nicht Salicylsäure allein, sondern die gleich zusammengesetzte *Paraoxybenzoësäure* (siehe bei Benzol § 102) gesellt sich in je nach der Temperatur sehr wechelndem Verhältnisse der erstern bei oder wird sogar ausschliesslich gebildet.

Wird zur Fabrication von Salicylsäure Phenol verwendet, welches Kresol enthält, so mischen sich *Kresotinsäuren* bei:

$$\underset{\text{Kresol}}{C^6H^4\begin{cases}OH\\CH_3\end{cases}} \text{ liefert } \underset{\text{Kresotinsäure}}{C^6H^3OH\begin{cases}COOH\\CH^3\end{cases}}$$

Letztere sind zwar in Wasser noch weniger löslich als die Salicylsäure, sind aber qualitativ kaum von Salicylsäure zu unterscheiden; gegen Eisenlösungen verhalten sie sich wie Salicylsäure.

Zusammensetzung.

	7 C	84	60,9
	6 H	6	4,3
$C^6H^4\begin{cases}COOH\\OH\end{cases}$	3 O	48	34,8
		138	100,0

Eigenschaften. Die Säure krystallisirt aus Wasser in sehr langen geruchlosen Nadeln, aus Weingeist oder Aether in vierseitigen Säulen. Sie schmilzt bei 156°, beginnt jedoch schon im Wasserbade in feinen Nadeln zu sublimiren; durch rasches Erhitzen, besonders bei Gegenwart von Kalk oder Glaspulver, zerfällt sie der Hauptsache nach in Kohlensäure und Phenol:

$$C^7H^6O^3 = CO^2 \cdot C^6H^6O$$

Wässerige Lösung der Salicylsäure schmeckt sauer, mit süsslichem Nachgeschmacke, nur wenig und nicht unangenehm den Schlund reizend; sie zeigt nicht giftige Wirkungen. Die Alkalisalze schmecken sehr süss.

Digitized by Google

Bei 0° bedarf die Säure über 1000 Theile, bei 23° nur 400 Th. Wasser zur Auflösung; von kochendem Wasser genügen 20 Th. Die Auflösung in 500 Th. Wasser reagirt stark sauer und schmeckt ganz angenehm. Eisenvitriol ertheilt derselben zunächst keine Färbung, aber beim Stehen an der Luft wird sie nach einem Tage sehr schön violett. Fügt man sogleich nach dem Eisenvitriol der Salicylsäure-Lösung etwas Natriumacetat zu, so wird sie braunroth. Wässerige und weingeistige Salicylsäurelösung wird durch die geringsten Spuren Eisenchlorid gleich prachtvoll und dauernd violett gefärbt. Diese Reaction tritt noch deutlich ein, wenn in 50 000 Theilen nur 1 Th. Salicylsäure vorhanden ist; eine Auflösung, welche so wenig Eisenchlorid enthält, dass es durch Kaliumsulfocyanat (Rhodankalium) nicht mehr angezeigt wird, färbt sich mit einem Körnchen Salicylsäure geschüttelt noch sehr deutlich. Das Kaliumsulfocyanat geht aber eben so weit, wenn man seine Lösung mit Salzsäure ansäuert.

Weingeist, der mit fein zertheiltem (reducirtem) Eisen und Salicylsäure geschüttelt wird, färbt sich rothbraun.

Manche Salzlösungen, z. B. die des Natriumacetates, des Borax, sind im Stande, weit mehr Salicylsäure aufzunehmen als das Wasser, indem sich Salze der letztern bilden.

Aus dem Borax z. B. eignet sich die Salicylsäure das Natrium und die Hälfte des Bors an; letzteres tritt in Form von Boryl an Stelle von Wasserstoff, ähnlich wie das Antimonyl im Brechweinstein. Das Borylsalicylat schiesst beim Eindampfen einer Lösung von Borax mit Salicylsäure in Verbindung mit Natriumsalicylat in Krystallwarzen an:

$$4\,C^6H^4.OH.COOH \cdot B^4O^7Na^2 + 10\,OH^2 = 9\,\underset{\text{Borsäure}}{OH^2.2\,B(OH)^3} \cdot 2\,(\underset{\text{Krystallwarzen}}{C^6H^4.OH.COO.BO} + C^6H^4.OH.COONa)$$

In wenig Wasser lösen sich die letztern zu einer *stark bittern*, Lakmus röthenden, Curcuma bräunenden Flüssigkeit. Mit mehr Wasser zerfallen sie unter Abscheidung von Salicylsäure, doch behält das Filtrat den bittern Geschmack, welcher sofort auftritt, wenn Salicylsäure in Boraxlösung eingetragen wird.

In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sich reine Salicylsäure ohne Färbung und wird durch Wasser wieder rein weiss ausgefällt; ein unreines Präparat färbt die Schwefelsäure.

Salicylsäure wird aufgenommen vom doppelten Gewicht Aether und absolutem Alcohol bei 15°; sie ist ferner reichlich

Digitized by Google

löslich in Aceton, Methylalcohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, in der Wärme auch in Glycerin, ätherischen und fetten Ölen, Phenol. Ihre Alkalisalze krystallisiren, zersetzen sich aber in wässeriger Lösung unter Braunfärbung; neutrale Lösungen erzeugen in Lösungen von Blei und Silber krystallinische Niederschläge.

Die Salicylsäure zeigt wie das Phenol fäulnisswidrige Wirkungen und vermag Gärungsprocesse aufzuhalten oder zu hindern. Diese Eigenschaften gehen den Salzen der Salicylsäure ab; auch Oxybenzoësäure und Paraoxybenzoësäure, obwohl mit Salicylsäure isomer, besitzen jenes Vermögen nicht. Zur medicinischen Anwendung empfiehlt sich nicht die sublimirte Säure.

Prüfung. Derselben kann sich etwas Phenol beimischen, welches allerdings an seinem Geruche kenntlich ist. Sehr geringe Mengen Phenol lassen sich erstens in der Art nachweisen, dass man die Säure mit wenig Glycerin durchfeuchtet, wiederholt mit kleinen Mengen warmen Wassers schüttelt und aus dem Filtrat in der Kälte noch etwas Salicylsäure auskrystallisiren lässt. Das Phenol bleibt dann gelöst und kann mittelst Ammoniak und Brom (§ 103) erkannt werden. Wird zweitens die zu prüfende Salicylsäure mit schwach erwärmter Sodalösung neutralisirt und nach der Abkühlung mit Aether geschüttelt, so geht das Phenol in letztern über.

Aus Salicylsäurelösung wird durch Brom weisse Bromsalicylsäure $C^6H^3Br\begin{cases}COOH\\OH\end{cases}$ gefällt und in salicylsaurem Ammonium keine Färbung hervorgerufen. Es scheint, dass sublimirte Salicylsäure bei der Aufbewahrung allmählich in Kohlensäure und Phenol zerfallen kann, daher die Prüfung auf letzteres nicht unterbleiben darf.

Die Salicylsäure liefert zwei Classen von Salzen, neutrale und basische; in den letztern ist auch der Wasserstoff des Hydroxyls durch Metall vertreten, in den neutralen nur derjenige der Gruppe COOH. Wird das oben erwähnte basische Natriumsalz kurze Zeit bei 400° einem Kohlensäurestrome ausgesetzt, so geht es in das Salz der *Phenoldicarbonsäure* über:

$$3\,C^6H^4\begin{cases}COONa\\ONa\end{cases} + CO^2 = C^6H^5OH \cdot 2\,C^6H^3\begin{cases}COONa\\COONa\\ONa\end{cases}$$

basisches Natriumsalicylat — Phenol — basisches Natriumphenoldicarbonat.

Hierbei entsteht auch, besonders wenn die Temperatur 380° nicht überschreitet, etwas *Phenoltricarbonsäure* $C^6H^2\begin{cases}3\,COOH\\OH,\end{cases}$

Digitized by Google

deren Salze vier verschiedenen Classen angehören, je nachdem 1 bis 4 Wasserstoffatome durch Metall verdrängt werden.

Geschichte. Der Apotheker PAGENSTECHER in Bern erhielt 1834 durch Destillation der Blüthen von Spiraea Ulmaria zuerst das Salicylaldehyd und theilte es LÖWIG mit, welcher 1835 dasselbe durch Salpetersäure zu (unreiner) Salicylsäure oxydirte und diese 1839 auch aus dem Spiraeaöle abschied. Indem er das Oel mit Kali schüttelte und das Gemenge von Kalium-Salicylaldehyd und salicylsaurem Kalium mit Schwefelsäure destillirte, erhielt er nämlich zuletzt ein Sublimat von Salicylsäure. Diese lässt sich den Blüthen der Spiraea auch sogleich durch Aether entziehen, nicht aber Salicylaldehyd, welches in Aether leicht löslich ist, also, wie LÖWIG zeigte, nicht fertig gebildet in den Blüthen vorhanden sein kann.

Inzwischen war 1838 durch PIRIA aus Salicin „Hydrure de salicyle" dargestellt und von DUMAS als identisch mit dem Salicylaldehyd des Spiraeaöles erkannt worden. Als PIRIA sein Salicylhydrür durch Schmelzen mit Kali in Salicylsäure (acide salicylique) überführte, fanden sowohl DUMAS als LÖWIG dieselbe übereinstimmend mit der aus dem Spiraeaöle erhaltenen.

PROCTER erkannte 1842 die Salicylsäure im Oele der Gaultheria procumbens und 1843 in der Rinde der Betula lenta. CAHOURS, mit PROCTER's Versuchen bekannt, wies 1843 nach, dass ersteres grösstentheils Salicylmethylester ist. Die fabrikmässige Bereitung der Salicylsäure aus Phenol lehrte KOLBE 1874 und führte dieselbe als fäulnisswidrig in die Praxis ein.

§ 109. GERBSÄURE. — ACIDUM TANNICUM.

Vorkommen. In den Galläpfeln jüngerer Triebe der orientalischen Eichenart *Quercus lusitanica* WEBB, var. *infectoria*, bildet sich dieselbe Gerbsäure, welche in China und Japan in einem entsprechenden Gebilde auf den Blattstielen von *Rhus semialata* MURRAY entsteht. In *Rhus coriaria*, dessen Blätter und Zweigspitzen im Gebiete der Mittelmeerflora unter dem Namen Gerber-Sumach gesammelt und vielfach auch zum Färben verwendet werden, findet sich die gleiche Gerbsäure, sonst aber ist diese *Gallusgerbsäure* nicht allgemeiner verbreitet.

Darstellung. Als zweckmässigster Rohstoff dienen die eben genannten chinesischen (oder japanesischen) Gallen, welche bis 70 pC Gerbsäure liefern und gewöhnlich billiger sind, als

Digitized by Google

die durchschnittlich ziemlich ebenso reichhaltigen, doch oft weit ärmeren Eichengalläpfel, die sogenannten Aleppo-Gallen. 8 Th. Gallen werden gröblich gepulvert, in einem Verdrängungsapparate wiederholt mit je 12 Th. Aether und 3 Th. Weingeist ausgezogen und die vereinigten Flüssigkeiten mit $^1/_3$ Volum Wasser geschüttelt. Die wässerige Schicht enthält den grössten Theil der Gerbsäure, während gefärbte Stoffe, Harz und Fett hauptsächlich in dem aufschwimmenden Aether gelöst bleiben. Dergleichen Unreinigkeiten lassen sich der untern wässerigen Schicht noch weiter entziehen, wenn man sie aufs neue mit Aether durchschüttelt. Die wässerige Lösung im Wasserbade abgedampft hinterlässt die Gerbsäure; auch die ätherische Schicht gibt beim Abdestilliren des Aethers noch Gerbsäure, doch von geringerer Reinheit.

Zusammensetzung.

	14 C	168	52,12
	10 H	10	3,11
$C^6H^2(OH)^2COOH\}O$	9 O	144	44,77
$C^6H^2(OH)^3CO\ \ \}$ oder $C^{14}H^{10}O^9$		322	100,00

Die obige Structurformel entspricht dem Verhalten der Gerbsäure, darf aber noch nicht als sicher fesgestellt erachtet werden.

Eigenschaften. Farbloses, geruchloses Pulver oder lockere, schuppige, doch immer amorphe, am Lichte gelblich werdende Masse. Bei weniger sorgfältiger Darstellung bietet die Gerbsäure stärker gelbliche Färbung und Geruch dar. Lakmus wird durch Gerbsäure geröthet; sie löst sich in 6 Theilen Wasser, 6 Glycerin und in 0,6 Weingeist, in Aether nur, insofern derselbe Wasser oder Alcohol enthält. In reinem Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und den flüssigen Ethanen (§ 24), in ätherischen Oelen ist die Gerbsäure nicht löslich; unter den letzteren jedoch bildet das Bittermandelöl eine Ausnahme, indem es Gerbsäure zu lösen vermag.

Die wässerige Lösung schmeckt stark zusammenziehend; mit sehr verdünnten alkalischen Auflösungen färbt sie sich an der Luft bald grün, mit Kalkwasser jedoch blau, mit Barytwasser blaugrün. Viele Salzlösungen und Mineralsäuren schlagen bei genügender Concentration die Gerbsäure aus ihren Auflösungen nieder. Aus den Salzen der Schwermetalle und der Alkaloïde werden durch Gerbsäure unlösliche amorphe Salze (Tannate) gefällt. Frische verdünnte Auflösungen von Eisenvitriol und von Gerbsäure mischen sich ohne Veränderung, aber sehr bald tritt violette Färbung ein und allmählich entsteht ein blauschwarzer Niederschlag, welcher sich in der Flüssigkeit sehr

Digitized by Google

lange schwebend erhält (Tinte). Setzt man dem Gemische von Eisenvitriol und Gerbsäure essigsaures Natrium zu, so entsteht eine sehr starke violette Fällung und die Flüssigkeit klärt und entfärbt sich.

Mit verdünnten Ferrisalzen gibt Gerbsäurelösung eine schön blaue, klare Flüssigkeit, welche sich rasch grünlich färbt und einen Niederschlag fallen lässt; das Eisenoxydsalz wird gleichzeitig zu Oxydulsalz reducirt. Alle diese Reactionen lassen die Gerbsäure, ganz besonders in alkalischer Lösung, als eine sauerstoffbegierige Substanz erkennen.

Die in Wasser löslichen Salze der Vanadsäure sind die einzigen Metallverbindungen, welche ausser den Ferrisalzen mit Gerbsäure dunkel gefärbte Lösungen und Niederschläge geben; letztere entstehen selbst in concentrirten Vanadatlösungen nicht sogleich und sehen blauschwarz oder braun aus.

Auflösungen von Stärkemehl, Eiweiss, Alkaloïden, Leim werden durch Gerbsäurelösung gefällt. Der letztere Niederschlag widersteht der Fäulniss nicht; die Gerbsäure der Gallen ist in der That nicht brauchbar zur Darstellung von Leder.

1 Th. gepulvertes Jod gibt mit einer Lösung von 7 Th. Gerbsäure in 50 Wasser eine trübe, rothbraune Flüssigkeit, welche ohne Abscheidung von Jod verdünnt werden kann und in Stärkemehllösung keinen blauen Niederschlag hervorruft.

Setzt man einer selbst sehr verdünnten, wässerigen Auflösung der Gerbsäure Chlorwasser oder Jodwasser und hierauf ein wenig Ammoniak oder Boraxlösung zu, so nimmt die Flüssigkeit vorübergehend prächtig rothe Farbe an. Höchst verdünnte Gerbsäurelösung mit Jodwasser versetzt, bis sie eben roth wird, geht in blau über, wenn man Kalkwasser zugibt.

Die Gerbsäure stellt sich als eine einbasische Säure dar, deren Salze jedoch nicht gut characterisirt sind, weil die Säure sehr leicht der Zersetzung unterliegt. Ausser dem Wasserstoffatom der Corboxylgruppe C O O H sind noch 5 weitere H z. B. durch Blei vertretbar, so dass die Gerbsäure zugleich sechswerthig und einbasisch erscheint.

Prüfung. Beim Verbrennen der Gerbsäure, das in offener Schale ziemlich rasch erfolgt, darf kein wägbarer Rückstand bleiben; eine geringe Spur Asche hinterlassen fast alle Sorten käuflicher Säure.

Die wässerige Lösung muss fast völlig klar und farblos sein und darf durch Alcohol nicht getrübt werden, auch nicht nach Zusatz von Aether. Wasserfreier Aether wirkt nicht auf trockene Gerbsäure; fügt man wenig Wasser zu, so trennt sich der Aether von der wässerigen Säurelösung.

Digitized by Google

Acidimetrische Bestimmung der Gerbsäure ist nicht ausführbar, weil sie sich in Gegenwart von Alkalien, selbst von Bicarbonaten, unter starker Färbung sofort verändert, wie denn Tannate der Alkalimetalle überhaupt nicht dargestellt sind.

Zersetzungen der Gerbsäure. In Wasser gelöste oder auch nur damit befeuchtete Gerbsäure, besonders weniger reine, geht leicht in *Gallussäure* $C^7H^6O^5$ über; durch gelinde Erwärmung, Gegenwart von Alkalien oder Säuren wird diese Veränderung befördert. Besonders vollständig, wenn auch nur langsam, tritt dieselbe ein, wenn man gepulverte Galläpfel bei ungefähr 20 bis 30° mit Wasser zum Brei angerührt stehen lässt. Die Mischung wird durch gelegentliches Nachgiessen von Wasser in gleicher Consistenz erhalten, bis nach einigen Wochen die abfiltrirte Flüssigkeit in kochsalzhaltiger Leimlösung keinen bedeutenden Niederschlag mehr erzeugt. Kocht man nun mit dem achtfachen Gewichte Wasser und colirt, so krystallisirt beim Erkalten schon ziemlich reine Gallussäure, meist über 30 pC der Galläpfel betragend, aus.

Die Gallussäure $C^6H^2\begin{cases}3\,OH\\COOH\end{cases}$ ist als ein Benzolderivat zu betrachten und die Gerbsäure als ein Anhydrid derselben, als eine *Digallussäure*:

$$\underset{\text{Gallussäure}}{2\,C^7H^6O^5} = \underset{\text{Gerbsäure}}{OH^2 \cdot C^{14}H^{10}O^9}$$

Es scheint jedoch, dass diese Digallussäure mit Zucker gepaart erst die gewöhnliche Gerbsäure, das Tannin der Galläpfel, darstellt. Die Zersetzung der Gerbsäure beginnt in der That durch Zuckerabspaltung, wenigstens ist die Gallussäure immer von Zucker begleitet.

In wässeriger Tinctur der Galläpfel geht die Gerbsäure bei Luftzutritt bisweilen in *Ellagsäure* $C^{14}H^8O^9$ über, welche sich in krystallinischen Krusten absetzt. Gallussäure zerfällt von 210° an, abgesehen von andern in geringerer Menge entstehenden Körpern, in Kohlensäure und *Pyrogallol* (Pyrogallussäure):

$$C^7H^6O^5 = CO^2 \cdot C^6H^6O^3$$

Die Beziehungen des letztern zum Benzol und zu der Gallussäure ergeben sich aus der Formel $C^6H^3\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$, welche auch ausdrückt, dass das Pyrogallol nicht als Säure aufzufassen ist; als Trihydroxybenzol ist es isomer mit dem Phloroglucin (§ 102).

Digitized by Google

Andere in den Pflanzen vorkommende Gerbsäuren unterscheiden sich von der Gallusgerbsäure dadurch, dass sie mit verdünnten Auflösungen von Ferrisalzen grüne Lösungen oder Niederschläge und bei der trockenen Destillation nicht ein Trihydroxybenzol, sondern *Pyrocatechin* $C^6H^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$, eines der drei Dihydroxybenzole, liefern. Obwohl erst bei 240° siedend, geht dasselbe doch mit Wasserdämpfen sehr leicht in genügender Menge über, um mit verdünntem Eisenchlorid nachgewiesen werden zu können.

Dergleichen *eisengrünende Gerbstoffe* kommen z. B. vor in der Eichenrinde, in den Chinarinden, Rhabarber, Ratanhia; in manchen Pflanzen begleitet von *eisenbläuendem* Gerbstoffe. In vielen Fällen, z. B. in der Granatwurzel, in den Blättern von Arctostaphylos Uva ursi, in den Mandelschalen, scheint nur eisenbläuender Gerbstoff enthalten zu sein. — Wie die eisengrünenden Gerbstoffe verhalten sich auch Catechu und Kino zu Eisen.

Geschichte. Die Reaction der Gerbsäure, d. h. des Galläpfelauszuges auf Eisenlösung, war im Alterthum wohl bekannt und wurde z. B. von PLINIUS schon benutzt, um Eisen in Kupfervitriol (Chalcanthum) zu erkennen.

Die Säure der Gallen wurde 1793 durch DEYEUX und 1795 genauer durch durch SÉGUIN als eigenthümliche Verbindung erkannt; ihre Beziehungen zur Gallussäure sind (1852) durch STRECKER und 1872 durch H. SCHIFF erläutert worden.

XII. AETHERISCHE ÖLE.

§ 110.

Vorkommen. Gewinnung. Das Aroma der Pflanzen ist in den meisten Fällen bedingt von stark riechenden, in denselben fertig gebildeten Verbindungen, welche ätherische oder flüchtige Öle heissen, wenn sie flüssig sind und als Stearoptene oder Campherarten bezeichnet werden, wenn sie in fester Form auftreten; letztere sind immer krystallisirbar, viele derselben allerdings geruchlos und geschmacklos. In einigen Fällen liefern für sich geruchlose Pflanzen, zuvor gehörig zerkleinert und mit kaltem Wasser zusammengebracht, bei der Destillation

Digitized by Google

stark riechende Öle, welche im lebenden Organismus nicht vorhanden sind, sondern erst durch den Zerfall anderer, von der Pflanze gebildeter Verbindungen entstehen. So geben Blätter und Rinde des Kirschlorbeers, auch die bittern Mandeln, sowie noch andere Pflanzen und Pflanzentheile, Bittermandelöl, der Senfsamen das Senföl, die Rinde von *Betula lenta* L Wintergrünöl (Methylsalicylester).

Obschon die Siedepuncte aller hierher gehörigen Verbindungen beträchtlich höher liegen als 100°, so gehen sie doch reichlich mit Wasserdämpfen über und werden meist durch Destillation mit viel Wasser erhalten. Nur bei den Früchten der Citrus-Arten zieht es die Praxis vor, das ätherische Oel aus den besondern Zellen, in denen es enthalten ist, durch gelinden Druck herauszupressen, indem durch die Destillation die Feinheit des Geruches schon beeinträchtigt wird.

Durch Erhitzung sehr verschiedenartiger Stoffe ohne Wasser, sogenannte trockene Destillation, hatte die mittelalterliche Pharmacie und Chemie ätherische Öle bereitet, welche in den betreffenden Stoffen nicht vorhanden sind. Von solchen empyreumatischen Ölen sind in der heutigen Pharmacie nur noch das Bernsteinöl und das Oleum animale aetherum gebräuchlich.

Aus dem Gebiete der Kryptogamen, von denen nur sehr wenige aromatisch riechen, ist noch kein ätherisches Öl gekannt. In den allermeisten phanerogamischen Familien, die Palmen, vielleicht auch die Cynareen ausgenommen, treten hingegen ätherische Öle auf. Manche Familien, wie z. B. die Labiaten, die Aurantiaceen, Umbelliferen, Rutaceen, einzelne Abtheilungen der Synanthereen, die Abietineen, sind auffallend durch Reichthum an ätherischem Öle. Für einzelne weitverbreitete ölreiche Pflanzen ist nachgewiesen, dass der Süden weder die Menge noch die Feinheit des Öles im Vergleiche mit nordischen Standorten begünstigt.

Sehr gewöhnlich lassen sich besondere Räume im Zellgewebe der Pflanzen als Sitz des ätherischen Öles erkennen und zwar in den verschiedensten Organen. Bei manchen Pflanzen, z. B. bei Cinnamonum, bei Citrus-Arten, bei Abietineen, bei Labiaten, zeigen sich die Öle verschiedener Organe einer und derselben Pflanze nicht identisch.

Die reichlichsten Mengen ätherischer Öle gewähren die als Balsame und Terpenthine bekannten Gemenge von Harz und ätherischem Öle, auch die Gummiharze, z. B. Copaivabalsam, Gurjunbalsam, Lärchenterpenthin, Elemi, Galbanum. Sehr reichhaltig sind ferner die Gewürznelken, der Kümmel und andere Früchte von Umbelliferen, die Fruchtschalen der Limonen.

Digitized by Google

Bei der Destillation der ätherischen Öle gehen mitunter auch Fettsäuren mit über, so z. B. bei denjenigen der Lorbeeren, der Muskatnuss, der Iriswurzel, des spanischen Pfeffers. Diese geringen Mengen solcher Säuren mögen wohl von Estern herrühren, sei es, dass in den in Arbeit genommenen Pflanzen vorhandene Fette (Glycerylester) durch das siedende Wasser zerlegt werden, sei es, dass es sich hierbei um Ester der Alcohole der Reihe $C^n H^{2n+2} O$ (§ 26) handle, welche mit den Ölen übergehen. Werden solche Ester im Laufe der Destillation oder Rectification zersetzt, so nimmt das betreffende, vorher neutrale Öl saure Reaction an, so z. B. das Citronellaöl, das Myrrhenöl, bei deren Rectification *Wasser* und Ameisensäure entstehen. In andern Fällen, z. B. bei Arnicawurzelöl, rührt die saure Reaction von Isobuttersäure her.

Sonst pflegen Säuren als Bestandtheile ätherischer Öle in Folge von späterer Oxydation an der Luft aufzutreten, am auffallendsten im Zimmtöl, welches gelegentlich Zimmtsäure absetzt, und im Öle der bittern Mandeln und der Kirschlorbeerblätter, welche in Benzoësäure übergehen.

Den durch Pressung erhaltenen Ölen, wenigstens dem Bergamottöl, mischen sich geringe Mengen von Chlorophyll bei und die durch trockene Destillation gewonnenen Öle bieten einen besonderen empyreumatischen Geruch dar.

Das Thierreich hat kein genauer gekanntes ätherisches Öl aufzuweisen, obwohl manche thierische Stoffe dergleichen zu enthalten scheinen.

§ 111.

Eigenschaften. Geruch und Geschmack der ätherischen Öle entsprechen dem Aroma der Pflanzen, aus welchen sie gewonnen wurden, doch häufig mit einigem Unterschiede. Die Stearoptene sind farblos, ebenso die allermeisten flüssigen ätherischen Öle, jedoch zeigen sich sehr viele bei der ersten Abscheidung oder bei längerer Einwirkung der Luft unbestimmt gelblich, bräunlich oder tiefbraun und werden erst durch Rectification farblos erhalten. Manchen Ölen ist eine bläulich grüne, mehr oder weniger reine, oft durch braun verdeckte Färbung eigen. Derartige Öle geben z. B. *Artemisia Absinthium*, *Achillea Millefolium*, *Achillea moschata* WULFEN (das Ivakraut), der Wurzelstock von *Acorus Calamus*, die Blüthen der *Anthemis nobilis*, Blüthen und Wurzeln der *Arnica montana*, die Wurzel der *Artemisia vulgaris*, Wurzelstöcke von

Digitized by Google

Asarum canadense und *A. europaeum*, die Früchte von *Carum Carvi*, die Rinde von *Croton Eluteria* BENNETT (Cascarillrinde).

Das in den Ericaceen vorkommende Ericolin und das Pinipikrin der Coniferen liefern durch Spaltung mit verdünnten Säuren Zucker und das grünblaue *Ericinol* $C^{10} H^{16} O$, welches auch schon in den Blättern z. B. von Ledum palustre vorhanden ist. Blaue Öle lassen sich ferner erhalten, wenn nachstehende Drogen oder die Öle derselben destillirt werden. Die Wurzel von *Ferula Sumbul* HOOKER (Euryangium), die Blüthen von *Matricaria Chamomilla*, die Samen von *Nectandra Puchury* (Pichurimsamen), das Kraut von *Pelargonium roseum* (Geranium), von *Pogostemon Patschuli* PELLETIER, die Wurzel von *Valeriana officinalis* u. s. f.

Werden diese Öle der Destillation unterworfen, so erhält man anfangs farblose, dann bräunliche, endlich grünliche und später meist rein und satt blau gefärbte Antheile, welchen schliesslich oft wieder weniger gefärbte Tropfen folgen; auch das rein gelbe Öl der Asa foetida gibt einen blauen Antheil. Diese prachtvoll *blaue Farbe* bietet besonders und zwar schon von vornherein das Öl der Matricaria Chamomilla dar, weniger wohl das Öl der Wurzel von *Pimpinella nigra* WILLD, ferner im höchsten Grade die durch trockene Destillation des Asa-foetida-Harzes, des Galbanumharzes, des Harzes der Sumbulwurzel und des sogenannten aromatischen Guaiakharzes zu gewinnenden empyreumatischen Öle. Vermuthlich stimmen diese blauen Öle überein und entsprechen wohl der Formel $C^{10} H^{16} O$.

Einzelne *grüne* Öle verdanken ihre Färbung einem Gehalte an Chlorophyll; so besonders das Bergamothöl, welches durch Kali braun wird und bei der Rectification farblos übergeht. Die spectroscopische Prüfung, welche hier das Chlorophyll leicht erkennen lässt, zeigt auch in andern Ölen einen Gehalt an einem ähnlichen Stoffe.

Von schön *gelber* Farbe ist das Curcumaöl.

Wenige ätherische Öle sind *fluorescirend*, so z. B. das Salviaöl, dasjenige von *Nigella sativa* L., das Neroliöl, der nicht mit Bisulfiten verbindbare Theil des Rautenöles. Die ausgezeichnetste Fluorescenz wird in Pfefferminzöl hervorgerufen, wenn man es mit Salpetersäure schüttelt (§ 128). Bei der Rectification des Citronellaöles zeigt sich dasselbe in der Wärme, nicht in der Kälte, grünlich grau fluorescirend.

Die ätherischen Öle sind in verschiedenem Grade *flüssig;* während die meisten sehr beweglich sind, zeichnen sich andere

Digitized by Google

durch Dickflüssigkeit aus, besonders solche, deren Zusammensetzung aller Wahrscheinlichkeit nach durch die Formeln $C^{15} H^{24}$ oder $C^{20} H^{32}$, nicht durch $C^{10} H^{16}$, ausgedrückt werden muss, so z. B. Copaivabalsamöl, Cubebenöl, Pappelknospenöl, Pfefferöl, der specifisch leichtere Antheil des Nelkenöles, das Öl des Weihrauchs. Auch die Rückstände, welche bei der Rectification der verschiedensten ätherischen Öle erhalten werden, sind durch Dickflüssigkeit ausgezeichnet; dieselben scheinen durch Verdichtung mehrerer Molecüle, sogenannte Polymerisation, zu entstehen.

Die ätherischen Öle sind, etwa mit Ausnahme des Öles der Spiraea Ulmaria, an sich nicht von *saurer Reaction*, doch mischen sich manchen bei der Destillation geringe Mengen von organischen Säuren bei und viele sind fähig, bei längerem Verweilen an der Luft Sauerstoff aufzunehmen und erlangen dann oft saure Reaction. Das Baldrianöl verdankt dieselbe der Baldriansäure, das Pelargoniumöl der Pelargonsäure $C^9 H^{18} O^2$.

Das *specifische Gewicht* der so sehr zahlreichen Öle von der Zusammensetzung $C^5 H^8$ und den Multipeln dieser Formel ist geringer als das des Wassers und schwankt zwischen $0{,}850$ und $0{,}1980$. Von den in der Natur vorkommenden sauerstoffhaltigen Ölen besitzen einige wenige ein höheres specifisches Gewicht als das Wasser, z. B. das Öl von Asarum europaeum ($1{,}018$), das Nelkenöl, Zimmtöl, das Safrol ($1{,}114$ bei 0°, im flüssigen Zustande). Das Öl der Petersilienfrüchte theilt sich bei 15° in einen leichtern aufschwimmenden und einen in Wasser sinkenden Antheil von $1{,}114$ spec. Gew. Das Öl der Arnicawurzel sinkt in Wasser von 0° bis 15° und schwimmt auf wärmerem Wasser. Endlich sind auch Senföl ($1{,}017$ bis $1{,}020$), Bittermandelöl ($1{,}040$ bis $1{,}070$), Gaultheriaöl ($1{,}173$) schwerer als Wasser.

Das specifische Gewicht des Camphers fällt bei 0° bis 6° fast genau mit dem des Wassers zusammen und ist bei Mitteltemperatur etwas geringer als dieses. Die übrigen festen ätherischen Öle (Stearoptene) sind etwas schwerer als das Wasser, Safrol ($C^{10} H^{10} O^2$ aus Sassafrasöl) z. B. bei 6° = $1{,}1245$ ist wohl eines der schwersten.

Der *Schmelzpunct* der Stearoptene ist sehr verschieden. Das Safrol schmilzt bei 9°, Menthol bei 42°, Thymol bei 44°, das Stearopten des Maticoöles bei 104°, gewöhnlicher Campher bei 175°, Borneocampher bei 198°.

Der *Siedepunct* einzelner Sorten Terpenthinöl liegt kaum höher als 150°; nur das Senföl siedet noch um 2 Grade nie-

Digitized by Google

driger, die andern ätherischen Öle höher. Eine ganze Anzahl der nach der Formel $C^{10}H^{16}$ zusammengesetzten Öle sieden bei Temperaturen zwischen 156° und 175°, während die Öle von der Formel $C^{15}H^{24}$ und $C^{20}H^{32}$ bis gegen 300° erhitzt werden müssen, um zu vollem Kochen zu gelangen.

Der Siedepunkt der sauerstoffhaltigen Ole und der Stearoptene liegt höher als der der Öle $C^{10}H^{16}$, z. B. für Carvol bei 225°, Thymol 230°, gewöhnlichen Campher 204°, Menthol 212°, Borneocampher 216°, Safrol bei 233°.

Bei der Destillation ohne Wasser steigt der Siedepunkt der ätherischen Öle fortwährend; sie erleiden zum grossen Theil eine Verdichtung und der Geruch des Destillates sowohl als des Rückstandes pflegt verschieden zu sein von dem des ursprünglichen Öles.

Die nicht Sauerstoff enthaltenden ätherischen Öle scheinen mit sehr wenigen Ausnahmen *Rotationsvermögen* zu besitzen; viele lenken die Polarisationsebene nach rechts, andere nach links ab. Sehr stark links dreht das französische Terpenthinöl und besonders auch das Öl der Zapfen von *Abies pectinata* DeC ferner das Öl des Patchulikrautes und das der Blätter von *Eucalyptus amygdalina* LABILL. Fast scheint es, als seien links drehende Öle in der Natur zahlreicher vorhanden als rechts drehende.

Nach rechts wird die Polarisationsebene abgelenkt durch das americanische Terpenthinöl, das Öl der Dillfrüchte (*Anethum graveolens L.*), am stärksten wohl durch das Carven (§ 126).

Unter den Ölen der Abietineen, der Citrus-Arten, der Elemisorten kommen linksdrehende und rechtsdrehende vor; ebenso gibt es Carvol, Campher und Borneol von beiden Richtungen des Drehungsvermögens.

Das Rotationsvermögen fehlt den sauerstoffhaltigen Bestandtheilen des Nelkenöles, Gaultheriaöles, Zimmtöles, Sassafrasöles, Anisöles, Thymianöles, Cyminumöles, während die in denselben neben Eugenol, Salicylsäuremethylester, Zimmtaldehyd, Safrol, Anethol, Thymol, Cuminol, in untergeordneten Mengen vorhandenen Kohlenwasserstoffe die Polarisationsebene obwohl nur schwach abzulenken vermögen. Auch Bittermandelöl und Senföl sind optisch unwirksam. Dasselbe gilt von der wässerigen Lösung des Terpins (§ 319). Auch die Verbindung $C^{10}H^{16}$ lässt sich in flüssiger, nicht drehender Form darstellen, z. B. durch Destillation der Verbindung $C^{10}H^{16}HCl$ mit Basen.

Digitized by Google

Die Öle indischer Gräser, z. B. das Citronella-Öl von Andropagon Nardus L., lenken die Polarisationsebene bisweilen auch nicht ab, weil ihre Bestandtheile in entgegengesetzter Richtung drehen. Waltet nun nicht einer derselben vor, so erscheint das rohe Öl optisch unwirksam, gibt aber bei der Rectification links und rechts drehende Antheile.

Künstlich dargestelltes Cymen (Cymol) dreht nicht, während das in der Natur vorkommende, wenigstens das im Römisch-Kümmelöle (Cyminumöl) vorhandene Cymen rechts dreht. Das Öl der Ajowan-Früchtchen, von *Ammi copticum* L (Ptychotis DC) besitzt kein Rotationsvermögen.

Da die ätherischen Öle Gemenge verschiedener Substanzen sind und selbst die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden sich nicht als homogene Körper erweisen, so ist nicht zu erwarten, dass das Öl einer bestimmten Pflanze immer dasselbe Rotationsvermögen darbiete.

§ 112.

Zusammensetzung. Viele ätherische Öle sind nach der Formel C^5H^8 zusammengesetzt, jedoch sprechen die Dampfdichten und andere zum Theil bereits (§ 111) angedeutete Verhältnisse dafür, dass den einen die Formel $C^{10}H^{16}$ zukommt, andere durch $C^{15}H^{24}$ oder $C^{20}H^{32}$ ausgedrückt werden müssen; manche sind Gemenge dieser Kohlenwasserstoffe. Die meisten hierher gehörigen Öle werden von metallischem Natrium etwas angegriffen, scheinen also doch von oft gewiss sehr geringen Mengen sauerstoffhaltiger Öle begleitet zu sein. Nach der Formel C^5H^8 sind auffallender Weise auch Gutta Percha, Kautschuk und der in absolutem Alcohol unlösliche Theil des Dammarharzes procentisch zusammengesetzt.

Manche der Öle $C^{10}H^{16}$ verbinden sich mit trockenem Chorwasserstoff zu Krystallen $C^{10}H^{16}HCl$ oder $C^{10}H^{16}{}_2HCl$; die Öle $C^{15}H^{24}$ und $C^{20}H^{32}$, aber auch manche von der Formel $C^{10}H^{16}$ liefern nur flüssige Chlorwasserstoffverbindungen. Die Stearoptene zerfliessen in trockenem Chlorwasserstoff und entlassen ihn an der Luft wieder, ohne sich verändert zu zeigen und werden meist durch trockenes Chlorwasserstoffgas nicht einmal gefärbt, während die flüssigen Öle durch dasselbe unter Dunkelfärbung tiefer zersetzt werden.

Unter den bei Terpenthinöl hervorgehobenen Umständen verbinden sich auch manche, vermuthlich wohl alle Öle $C^{10}H^{16}$, nicht die übrigen procentisch gleich zusammengesetzten, mit $3OH^2$ zu einem wohl in allen Fällen identischen Körper, dem

Digitized by Google

Terpin, welches auch in der Natur, z. B. in Stämmen von *Dryobalanops aromatica* GÄRTN., in californischen Fichten, vorkommt und sich gelegentlich aus dem Öle von *Ocimum Basilicum* L absetzt.

Ein anderes Hydrat, nämlich $C^{15}H^{24} + OH^2$, stellt das Cubebenstearopten dar; aus Elemi lassen sich gewinnen das Amyrin $(C^5H^8)^5OH^2$ und das Bryoidin $(C^5H^8)^4 3OH^2$. Manche Öle liefern mit Leichtigkeit jenes erste krystallisirte Hydrat, z. B. das Rosmarinöl, Citronöl, die Kohlenwasserstoffe des Dillöles, des Cajuputöles, andere Öle, obwohl auch der Formel $C^{10}H^{16}$ entsprechend, wie etwa das Elemiöl, sind dazu weniger geneigt. Doch kommt man auch hier zum Ziele, wenn man das Öl in dünner Schicht auf der verdünnten Säure ausbreitet, wie hiernach p. 320 bei Terpenthinöl angegeben.

In einigen Ölen, z. B. in denen von *Cicuta virosa L*, *Eucalyptus amygdalina* LABILL., *Thymus vulgaris* L, *Cuminum Cyminum* L, *Monarda punctata*, kommt auch Cymen (Cymol) vor, welches mit dem aus den Ölen $C^{10}H^{16}$ künstlich gewonnenen Cymen übereinstimmt; es verbindet sich weder mit H Cl noch mit OH^2 zu Krystallen, liefert dagegen mit rauchender Schwefelsäure die krystallisirbare zerfliessliche Cymensulfonsäure $C^{10}H^{13}SO^3H$.

Abgesehen von diesen Kohlenwasserstoffen von den Formeln C^5H^7 und C^5H^8 ist im Rosenöl noch ein dritter Kohlenwasserstoff (§ 120) getroffen worden, welcher zugleich ein nicht sauerstoffhaltiges Stearopten darstellt.

Viele Öle sind Gemenge von Kohlenwasserstoffen $(C^5H^8)^n$ mit sauerstoffhaltigen Ölen; man pflegt die Namen der erstern auf *en*, die der letztern auf *ol* endigen zu lassen; Kümmelöl z. B. besteht der Hauptsache nach aus Carvol $C^{10}H^{14}O$ und Carven $C^{10}H^{16}$, Thymianöl aus Thymol und Thymen. Demgemäss ist auch das Cymol als Cymen zu bezeichnen, um so mehr, als es auch künstlich aus sauerstoffhaltigen Ölen und dem Campher gewonnen werden kann (§ 134).

Die sauerstoffhaltigen Öle und Steoraptene zeigen sehr verschiedene Zusammensetzung; in den meisten ist nur 1 At. Sauerstoff vorhanden, z. B.:

$C^{10}H^{12}O$ Anethol,

$C^{10}H^{14}O$ Carvol, Carvacrol, Thymol, Myristicol, Eucalyptol, Cuminalcohol, Safranöl (durch Spaltung des Polychroits entstehend),

$C^{10}H^{16}O$ gewöhnlicher Campher, Öle von *Mentha Pulegium* und *Artemisia Absinthium*, Citronellol

Digitized by Google

(von *Andropogon Nardus* L.), Stearopten des Öles von *Chrysanthemum Parthenium* PERS, Caryophyllin, Alantcampher und Alantol, Urson aus Arctostaphylos und Epacris.

$C^{10}H^{18}O$ Blumeacampher, Corianderöl, Borneocampher, Cajuputol, Wurmsamenöl, Bernsteincampher, ein Theil des indischen Grasöles von Andropogon, Öl von Osmitopsis asteriscoides CASS.

$C^{10}H^{20}O$ Menthol.

$C^{15}H^{26}O$ Stearopten des Patchuliöles.

$C^{28}H^{48}O$ Stearopten des Porsches, *Ledum palustre* L.

Sauerstoffreicher sind Safrol $C^{10}H^{10}O^2$, Cubebin $C^{10}H^{10}O^3$, Petersiliencampher $C^{10}H^{14}O^4$, Primulastearopten $C^{22}H^{24}O^{10}$.

Ihrer chemischen Natur nach sind wenige Öle *Aldehyde*, so das Bittermandelöl $C^6H^5.C\,O\,H$; die Hauptbestandtheile des Zimmtöles (§ 124), des Römisch Kümmelöles (von *Cuminum Cyminum* L.) und des Spiraeaöles gehören gleichfalls in diese Classe von Verbindungen, welche sich mit den Bisulfiten der Alkalimetalle zu Krystallen vereinigt. In einigen andern ätherischen Ölen kommen Aldehyde in untergeordneter Menge vor, z. B. im Pfefferminzöl, im Ilang-Ilang-Öle (vergl. bei Benzoësäure § 106), im Citronellaöl.

Im Öle der Raute findet sich ein ebenfalls mit Bisulfiten zusammenkrystallisirender Körper, Nonylmethylketon $C^9H^{19}C\,O\,C\,H^3$, welcher jedoch in die Classe der *Ketone* gehört, die durch Austritt von H^2 aus secundären Alcoholen (§ 26) in ähnlicher Weise entstehen, wie die Aldehyde aus den primären Alcoholen.

Es scheint, dass auch wohl primäre *Alcohole* in geringer Menge in ätherischen Ölen vorkommen. Das Menthol bietet das Beispiel eines vermuthlich secundären Alcohols.

In manchen ätherischen Ölen finden sich auch *Ester*, z. B. Salicylsäuremethylester $C^6H^4\begin{cases}C\,O\,O\,C\,H^3\\O\,H\end{cases}$ im Öle der *Gaultheria procumbens* (§ 108), Butylester und Amylester der Angelicasäure und der Baldriansäure im Öle des *Ledum palustre* L, der Römischen Kamille, Methyläther des Thymohydrochinons (§ 125) im Arnicaöle. Die Öle der Früchte von *Heracleum giganteum* HORTOR. und *H. Sphondylium* L. enthalten eine ganze Reihe von Hexylestern und Octylestern der Fettsäuren, z. B. der Capronsäure, Caprinsäure, Laurinsäure; Aethylbutyrat scheint sich in den genannten Früchten, so wie in denjenigen

Digitized by Google

von *Pastinaca sativa* L. und *Anthriscus Cerefolium* HOFFM. zu bilden.

Unter den Bestandtheilen des Öles von *Lepidium sativum* L. und *Tropaeolum majus* L. ist die Verbindung C^8H^7N als *Nitril* der Phenylessigsäure $C^6H^5.CH^2.COOH$ erkannt worden. Mit alkoholischer Kalilauge gekocht, entwickelt dasselbe Ammoniak und aus der Flüssigkeit wird durch Salzsäure Phenylessigsäure gefällt. Im Öle von *Nasturtiun officinale* R. BROWN kommt C^9H^9N, das Nitril der Phenylpropionsäure $C^6H^5.CH^2.CH^2COOH$, vor.

Die *Cyanüre* sind unter den ätherischen Ölen ferner vertreten durch das Senföl und das Löffelkrautöl, welche sich wie das Knoblauchöl durch hohen Schwefelgehalt auszeichnen. Letzteres gilt auch vom Öle der *Asa foetida*, dessen Zusammensetzung nicht feststeht; es ist linksdrehend und gibt schon in der Kälte Schwefel an Quecksilber ab, was bei Senföl nicht der Fall ist.

Ein vereinzeltes Beispiel eines *Alkylsulfids* bietet das Öl des Knoblauchs, das Allylsulfid $\left.\begin{matrix}C^3H^5\\C^3H^5\end{matrix}\right\}S$ dar, welches auch in Zwiebeln und in einigen Cruciferen vorkommt.

Verbindungen aus der Classe der *Phenole* treten als Hauptbestandtheil auf in den Ölen von Anis, Sternanis, Fenchel, Estragon, Gewürznelken, Thymian und sind auch in geringer Menge nachzuweisen in den Ölen von Calmus, Kümmel, Sassafras, insofern als sich aus denselben durch fractionirte Destillation Antheile abscheiden lassen, welche durch weingeistiges Eisenchlorid violett oder grün gefärbt werden.

§ 113.

Durch den Einfluss von Luft und Licht, sowie auch durch die Destillationswärme erleiden die ätherischen Öle, abgesehen von den schon erwähnten Beispielen von Sauerstoffaufnahme bei Zimmtöl und Bittermandelöl, Veränderungen, welche als *Verharzung* bezeichnet zu werden pflegen. In der That nehmen sie dabei dickflüssige Consistenz an und werden endlich sehr zähe, beinahe fest. Doch sind die hierbei eintretenden Vorgänge noch nicht genau erkannt; keines der so entstandenen sogenannten Harze scheint mit einem in der Natur vorkommenden Harze übereinzustimmen.

Digitized by Google

Die Verharzung der Öle erhöht ihr specifisches Gewicht und ihren Siedepunkt und vermehrt auch den Rückstand, der bei der Rectification der Öle erhalten wird.

Die *Mischbarkeit* der flüssigen ätherischen Öle mit andern Flüssigkeiten wird durch die Verharzung ebenfalls sehr beeinflusst. Wasser, das mit ätherischen Ölen oder Stearoptenen geschüttelt wird, nimmt meist in hohem Grade Geruch und Geschmack an, obwohl keines derselben reichlich in Wasser löslich ist. Bittermandelöl und Senföl, welche zu den am reichlichsten von Wasser auflösbaren Ölen gehören, erfordern doch mehrere hundert Theile desselben zur Auflösung. Umgekehrt vermögen die ätherischen Öle eine kleine Menge Wasser aufzunehmen, welche sich bei der Rectification durch heftiges Spratzen verräth. — Aether und Aetherarten, Eisessig, Benzin, die Alcohole, Chloroform, fette Öle lösen mit Leichtigkeit die ätherischen Öle auf. Das Lösungsvermögen des Alcohols vermindert sich mit seinem Wassergehalte; in gewöhnlichem Weingeiste von $0{,}832$ sp. G. sind manche der nicht sauerstoffhaltigen Öle, sowohl von der Formel $C^{10}H^{16}$ als die der Formel $C^{15}H^{24}$ wenig löslich, so das Terpenthinöl, Wachholderöl, Copaivaöl und Cubebenöl. Diese mischen sich dagegen in allen Verhältnissen mit Schwefelkohlenstoff, was besonders bei Nelkenöl, Pelargoniumöl, Zimmtöl, Bittermandelöl und noch manchen andern Ölen in geringerem Grade der Fall ist.

Manche ätherische Öle geben mit concentrirten Mineralsäuren eigenthümliche Färbungen, welche in einigen Fällen zur Characterisirung der Öle dienen können. Es ist meistens zweckmässig, die hierbei eintretenden Zersetzungen durch Verdünnung des zu prüfenden Öles mit Schwefelkohlenstoff zu beschränken. Auffallende derartige Färbungen sind hiernach z. B. bei Baldrianöl, Anisöl, Pfefferminzöl, Majoranöl angeführt. Senföl wird, bei gehöriger Vorsicht, ohne Färbung durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt, während sich die übrigen Öle mit derselben stark färben.

Diejenigen Öle, welche Phenole enthalten, werden auch durch Eisenchlorid gefärbt; eine wie es scheint nicht hierdurch bedingte sehr schöne rothe Farbe nimmt das Öl der Angostura-Rinde von *Galipea Cusparia* St. Hil. mit Eisenchlorid an.

In Betreff der chemischen Natur der Öle sind, wie schon angedeutet, folgende Versuche in vielen Fällen geeignet Auskunft zu geben:

1. Beim Schütteln mit gesätttigter Auflösung von Natriumbisulfit vereinigen sich die Aldehyde und Ketone damit zu Krystallblättchen.

Digitized by Google

2. Mit Salpetersäure geht Zimmtaldehyd eine feste Verbindung ein (vergl. Zimmtöl).

3. Mit manchen Ölen der Formel $C^{10}H^{16}$ liefert trockener *Chlorwasserstoff* krystallisirbare Verbindungen, oft erst, wenn die Öle mit Schwefelkohlenstoff, Aether, Eisessig oder Chloroform verdünnt sind. Bromwasserstoff und Jodwasserstoff verhalten sich ähnlich.

4. Durch *Aetzlauge*, am besten alcoholische, werden Öle angegriffen, welche als Bestandtheil oder als Begleiter Säuren, Ester oder Phenole enthalten. Das Ammoniak wirkt weit schwächer auf die beiden letzten Classen von Verbindungen. Die Öle, welche zu der Classe der Nitrile gehören (§ 315), entwickeln beim Kochen mit weingeistigem Natron Ammoniak und liefern das Natriumsalz der dem Nitril entsprechenden Säure.

5. Concentrirte *Schwefelsäure* verbindet sich zu festen Sulfonsäuren mit dem Thymol und dem Cymen.

6. Mit *Schwefelwasserstoff* liefert das Carvol zwei Verbindungen (§ 126).

Verfälschungen. Der hohe Preis mancher ätherischen Öle gibt Anlass zu Fälschungen, deren Erkennung oft dadurch erschwert wird, dass wenigstens die sauerstoffhaltigen Öle immer Gemenge und ausserdem leicht Veränderungen unterworfen sind. Als Zusatz zu ätherischen Ölen eignen sich fremdartige Körper weit weniger als die Verdünnung theurer Öle durch billige. In ersterer Beziehung können Alcohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff genannt werden, deren Siedepuncte jedoch so viel tiefer liegen als die der ätherischen Öle, dass jene Flüssigkeiten leicht in genügender Reinheit abzudestilliren sind, um erkannt werden zu können. Dasselbe gilt auch von den flüssigen Ethanen (Benzin aus Petroleum), sofern ihre Siedepuncte tief genug liegen. Höher siedende derartige Benzinsorten würden die Mischbarkeit der ätherischen Öle mit Weingeist, sowie ihr Aroma beeinträchtigen.

Der Zusatz anderer ätherischer Öle gibt sich in manchen Fällen durch Vergleichung des Drehungsvermögens zu erkennen; Nelkenöl, Zimmtöl, Sassafrasöl, Rosenöl z. B. besitzen ein nur sehr unbedeutendes Drehungsvermögen, welches durch Zusatz stark drehender Öle leicht sehr erhöht werden würde. Senföl und Bittermandelöl besitzen gar kein Drehungsvermögen. Die mit dieser Eigenschaft ausgestatteten Öle aber zeigen dieselbe nicht immer in genau gleichem Betrage, da sie entweder Gemenge oder doch leicht veränderliche Körper sind, so dass ein

Digitized by Google

unwandelbar bestimmtes Drehungsvermögen keinem rohen Öle zugeschrieben werden kann. Ferner gibt es z. B. links drehende und rechts drehende Terpenthinölsorten, ein betrügerischer Zusatz derselben könnte daher so bemessen werden, dass das Drehungsvermögen des gefälschten Öles nach wie vor das gleiche wäre. Die Beobachtung des Drehungsvermögens kann hiernach nur unter besondern Umständen von Nutzen sein.

In Berücksichtigung des Gesammtcharacters der ätherischen Öle ist es demnach dringend zu empfehlen, die Beurtheilung derselben auf die genaue Vergleichung aller ihrer Eigenschaften mit denen einer authentischen oder doch erfahrungsgemäss brauchbaren Waare zu stützen. Zu diesem Zwecke mögen dann namentlich auch die durch concentrirte Mineralsäuren hervorzurufenden Färbungen herbeigezogen werden.

Geschichte. Einige wenige ätherische Öle waren schon in sehr früher Zeit bekannt, z. B. in Indien dasjenige des weissen Sandelholzes von *Santalum album L.*, das auf Ceylon im IX. Jahrhundert zum Einbalsamiren diente. In Europa wurden zu Ende des XVI. Jahrhunderts manche wohlriechende ätherische Öle destillirt.

§ 114. TERPENTHINÖL. — OLEUM TEREBINTHINAE.

Vorkommen. Der Harzsaft der Abietineen und Cupressineen enthält ätherische Öle, welche fast immer nach der Formel $C^{10}H^{16}$ zusammengesetzt sind (eine Ausnahme bildet das sauerstoffreiche Öl von Thuja occidentalis). Die in den Grosshandel gelangenden Kohlenwasserstoffe der Abietineen heissen Terpenthinöl.

Gewinnung. Die grösste Menge desselben wird in Nord-Carolina aus dem Terpenthin der unter Colophonium (§ 98) genannten Sumpffichten gewonnen. In zweiter Linie liefert auch Westfrankreich Öl von Pinus Pinaster; die Destillation wird befördert, indem man zu dem auf 135° erhitzten Terpenthin heisses Wasser tropfen lässt. Etwas Terpenthinöl geben auch in Oesterreich *Pinus Laricio* POIRET, in Russland, Polen und Schweden *Pinus silvestris L* und *Pinus Abies L* (Abies excelsa DC). Sogenanntes „Deutsches Terpenthinöl" ist die aus Russland eingeführte Sorte.

Digitized by Google

Zusammensetzung.

10 C	120	88,123	10 Vol. C Dampf		8,292
16 H	16	11,177	16 „ H „		1,107
$C^{10}H^{16}$	136	100,000	2 Vol. Terpenthinöldampf		9,399
			1 „ „		4,699

Die Hauptmenge der Terpenthinöle besteht aus Kohlenwasserstoffen von dieser Zusammensetzung, doch kommen darin auch sauerstoffhaltige Antheile (Hydrate?) in sehr untergeordneter Menge vor.

Eigenschaften. Frisch rectificirtes Terpenthinöl ist farblos, dünnflüssig, bei 15° bis 17° von 0,855 bis 0,865 sp. G. je nach der Sorte. Die Siedepuncte liegen zwischen 150° und 160° und erheben sich in einigen nicht im Grosshandel vorkommenden Terpenthinölen auf 175°. Frisch rectificirte Öle röthen Lakmuspapier nicht, wohl aber die im Handel vorkommenden Sorten. Der Geruch ist je nach der Abstammung sehr verschieden, bei americanischem und französischem Öle nicht angenehm zu nennen. Es gehört zu den weniger leicht in Weingeist (0,830 sp. G.) löslichen ätherischen Ölen, indem es davon 5 bis 10 Theile bedarf.

Die Polarisationsebene wird durch das Terpenthinöl abgelenkt und zwar nach rechts durch die americanische Sorte und die Öle der Fichte (Abies excelsa) und der Föhre (Pinus silvestris). Linksdrehung bietet das französische von Pinus Pinaster dar. Der Dampf des Terpenthinöls besitzt ebenfalls Drehungsvermögen, was noch bei keinem andern Dampfe beobachtet ist, ausgenommen den des Camphers.

Längere Zeit, besonders bei Zutritt von Licht und Luft aufbewahrtes Terpenthinöl zeigt sehr beträchtliche Veränderungen. Es färbt sich gelblich, verdickt sich, geht nur noch zum Theil bei dem frühern Siedepuncte über, reagirt sauer und nimmt auch wohl einen andern Geruch an. Selbst das optische Verhalten scheint von diesen Einflüssen berührt zu werden. Hierbei nimmt das Terpenthinöl, wie übrigens auch die andern ätherischen Öle Sauerstoff auf und besitzt dann manche der dem Ozon zukommenden oxydirenden Wirkungen. Natrium umgibt sich unter Terpenthinöl bald mit einer braunen schmierigen Masse, ohne jedoch bei gewöhnlicher Temperatur eine lebhafte Einwirkung zu äussern.

Das Terpenthinöl verbindet sich mit Wasser zu Krystallen von *Terpin* $C^{10}H^{16} + 3\,OH^2$, welche sich in geringer Menge schon aus Terpenthinöl sublimiren, das mit Wasser in Berührung gestanden hatte und dann längere Zeit hindurch im Wasserbade erwärmt wird; ansehnliche Krystalle desselben

Digitized by Google

sind auch schon in der Natur, z. B. in Stämmen von californischen Fichten und in Dryobalanops (§ 134) getroffen worden.

In reichlichen Mengen wird das Terpin erhalten, wenn man den Eintritt des Wassers durch Alcohol vermittelt; Gegenwart von Säuren wirkt dabei ebenfalls günstig.

Stellt man 1 Th. Salpetersäure ($1_{,20}$ spec. Gew.), 2 Th. Weingeist ($0_{,830}$) 4 Wasser und 8 Terpenthinöl in einem geräumigen Kolben in Zimmertemperatur zusammen, so entstehen im Laufe eines oder zweier Jahre 18 pC vom Gewichte des Öles an Terpin in grossen wohl ausgebildeten und wenig gefärbten Krystallen des monoklinischen Systems. Je grösser die Berührungsfläche zwischen dem Öle und der untern wässerigen Schicht, desto rascher geht die Terpinbildung vor sich; wenn man z. B. eine Mischung von 1 Weingeist, 1 Salpetersäure, 4 Terpenthinöl auf flachen Tellern ausbreitet, so erhält man schon in wenigen Tagen über 20 pC.

Das Terpin löst sich in alcoholischen und ätherartigen Flüssigkeiten, auch in kochendem Wasser und schiesst aus heissem Eisessig besonders schön an. Es ist geruchlos und schmeckt nur sehr schwach aromatisch. Durch Schmelzung bei einer 100° wenig übersteigenden Temperatur verliert es Wasser; die so erhaltene Verbindung $C^{10} H^{16} (O H^2)^2 = C^6H^8(OH)^2 \begin{cases} C^3H^7 \\ C H^3 \end{cases}$ ist unzersetzt in Nadeln sublimirbar. Werden diese oder das Terpin mit mässig verdünnten Mineralsäuren gekocht, so tritt das sehr wohlriechende *Terpinol* auf, ein bei 168° siedendes Öl von $0_{,852}$ spec. Gew.:

$$\underset{\text{Entwässertes Terpin}}{2\ C^{10} H^{20} O^2} - 3\ O H^2 = \underset{\text{Terpinol}}{C^{20} H^{34} O}$$

Trockenes Chlorwasserstoffgas, bis zur Sättigung in Terpenthinöl geleitet, das mit dem doppelten Volum Schwefelkohlenstoff verdünnt ist, verbindet sich mit demselben zu sogenanntem *künstlichen Campher* $C^{10} H^{16} + H Cl$.

Dieses Chorhydrat bildet eine weiche knetbare Krystallmasse, welche je nach der Abstammung des Terpenthinöles verschiedenen Schmelzpunkt (115° bis 131°) und, in alcoholischer Lösung verschiedenes Drehungsvermögen zeigt. Langsamer Sublimation unterworfen liefern diese Verbindungen federartige Krystalle des regulären Systems. Ihr Geruch, keineswegs aber der nur unbedeutende Geschmack, erinnert an den Campher; im polarisirten Lichte erscheint letzterer doppelt brechend, das Terpenthinölchlorhydrat nicht. Wird die Lösung des Terpenthinöles in Eisessig, Aether oder Alcohol mit Chlorwasserstoff gesättigt, so entsteht die ebenfalls krystalli-

Digitized by Google

sirbare Verbindung $C^{10}H^{16} + 2HCl$. Auf Wasser gestreut bieten diese Verbindungen nicht jene Drehungserscheinung dar wie der Campher; wenn man sie anhaltend mit weingeistigem Natron erwärmt, so erhält man wieder den Kohlenwasserstoff $C^{10}H^{16}$, doch mit etwas andern Eigenschaften, namentlich auch verschiedenem Geruche, ausgestattet als das in Arbeit genommene Terpenthinöl.

Die Bromwasserstoffverbindungen $C^{10}H^{16}HBr$ sind den jenigen des Chlorwasserstoffes äusserst ähnlich; $C^{10}H^{16}HJ$ hingegen ist eine wenig beständige Flüssigkeit.

Mischt man 20 Theile Terpenthinöl mit 1 Th. concentrirter Schwefelsäure, wascht letztere mit viel Wasser weg und destillirt das Öl, so verliert es das Rotationsvermögen, nimmt einen ziemlich angenehmen Geruch an und ist grösstentheils in *Tereben* $C^{10}H^{16}$, bei 156° siedend, umgewandelt; ausserdem bildet sich unter Entwickelung von schwefeliger Säure etwas Cymol.

Wird Terpenthinöl oder Terpin mit verdünnter Schwefelsäure und Kaliumbichromat gekocht, so entsteht die in Wasser lösliche krystallisirbare *Terpenylsäure* $C^8H^{12}O^4$.

Von Salpetersäure wird das Terpenthinöl äusserst heftig angegriffen. Bei sehr vorsichtiger Behandlung entstehen zahlreiche Producte, z. B. Blausäure, Oxalsäure, Säuren der Fettsäurenreihe, ferner *Terephthalsäure* $C^6H^4\begin{cases}COOH\\COOH,\end{cases}$ *Toluylsäure*, *Terebinsäure* $C^7H^{10}O^4$ und *Terpenylsäure* $C^8H^{12}O^4 + OH^2$. Die vier letztern gut krystallisirenden Säuren lassen sich besser aus dem Terpin darstellen, Terpenylsäure vermittelst Chromsäure, die drei andern durch Kochen mit Salpetersäure von $1{,}10$ spec. Gew.

Lässt man Brom und Phosphor auf Terpenthinöl einwirken, so bildet sich die flüssige Verbindung $C^{10}H^{16}Br^2$, welche durch Destillation mit alcoholischem Kali in *Cymen* (Cymol) übergeführt wird:

$$\underset{\text{Bromterpenthinöl}}{C^{10}H^{16}Br^2} \cdot KOH = OH^2 \cdot KBr \cdot HBr \cdot \underset{\text{Cymen.}}{C^{10}H^{14}}$$

Noch leichter geht diese Reaction vor sich, wenn das vermittelst concentrirter Schwefelsäure aus dem Terpenthinöl gewonnene Tereben dazu verwendet wird; auch vermittelst Jod oder Phosphorpentasulfid erhält man Cymen aus Terpenthinöl und etwas Cymen scheint sogar durch die langsame Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft im Terpenthinöl zu entstehen. Dieses Cymen besitzt kein Drehungsvermögen.

Digitized by Google

Rauchende Schwefelsäure verbindet sich mit dem Cymen zu Krystallen von Cymensulfonsäure $C^{10}H^{14}SO^3 + 2OH^2$, welche in Wasser lösliche Baryumsalze und Calciumsalze liefert.

Sehr viele andere Öle von der Formel $C^{10}H^{16}$ liefern Cymen, aber auch aus sauerstoffhaltigen kann es erhalten werden, so z. B. aus einer Sorte sogenannten indischen Grasöles, dessen Bromverbindung beim Erhitzen in Cymen, Bromwasserstoff und Wasser zerfällt:

$$C^{10}H^{18}OBr^2 = OH^2 \cdot 2HBr \cdot C^{10}H^{14}$$

Das Cymen kommt auch in der Natur vor (§ 125) es gehört zu den Alkylbenzolen, in denen Wasserstoff des Benzols gegen Alkyle ausgetauscht ist. In dem natürlichen Cymen und in dem aus Terpenthinöl entstehenden sind Methyl und Propyl an Stelle des Wasserstoffes vorhanden: von C^6H^6, Benzol, ist abzuleiten $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\C^3H^7\end{cases}$, das Cymol. Das Propyl ist hier das normale oder primäre $CH^3.CH^2.CH^2$.

Das Cymen ist zur Classe der aromatischen Verbindungen zu zählen, und das Terpenthinöl, welches sich nur durch einen Mehrgehalt von 2 H unterscheidet, muss daher ebenfalls in derselben Classe eine Stelle erhalten. Dafür spricht auch z. B. die durch Salpetersäure aus Terpenthinöl entstehende Terephthalsäure, aus welcher so leicht durch Destillation mit Kalk Benzol erhalten wird: $C^6H^4(COOH)^2 = 2CO^2 \cdot C^6H^6$.

Prüfung. Das Terpenthinöl ist das billigste aller ätherischen Öle und durch seine Eigenschaften so auffallend, dass es wohl kaum jemals verfälscht wird. Es erleidet aber in hohem Grade durch Oxydation die schon angedeuteten Veränderungen, daher es zu medicinischem Gebrauch mit 6 Th. Wasser rectificirt werden muss; saure Reaction des rohen Öles beseitigt man durch Schütteln mit etwas Kalkmilch. Frisch rectificirtes Terpenthinöl wirkt nicht entfärbend auf ein Körnchen Indigo, das man in kochendes Terpenthinöl bringt, noch auf Lakmus, und aus Jodkalium wird nicht Jod frei gemacht, wie es durch länger aufbewahrtes, ozonisirtes Terpenthinöl geschieht. Da das rectificirte Öl an der Luft sehr bald wieder Sauerstoff aufnimmt; so darf es nicht lange aufbewahrt werden und ist vor Licht und Luft zu schützen.

Durch Beimischung von Ethanen (Benzin) würden Siedepunct und specifisches Gewicht des Terpenthinöles herabgedrückt werden.

Geschichte. Das Terpenthinöl wurde schon im Alterthum dargestellt und im Mittelalter häufig als Spiritus terebin-

Digitized by Google

thinae bezeichnet, seltener als Oleum. Die erste Elementaranalyse des Terpenthinöls wurde 1818 von HOUTOU-LABILLARDIÈRE ausgeführt und ergab 87,6 pC Kohlenstoff und 12,3 Wasserstoff. Die krystallisirte Chlorwasserstoffverbindung des Terpenthinöles entdeckte 1803 KINDT, Apotheker in Eutin. Das Terpin wurde 1727 durch CLAUDE JOSEPH GEOFFROY, Apotheker in Paris, zuerst beobachtet, seine Zusammensetzung jedoch erst 1834 durch DUMAS und PÉLIGOT ermittelt.

§ 115.
WACHOLDERBEERÖL. — OLEUM JUNIPERI.

Die Wacholderbeeren geben bei der Destillation $^1/_2$ bis $1,_{12}$ pC ätherisches Öl von eigenthümlichem Geruche und Geschmacke. Es besteht aus einem bei 155° übergehenden und einem hauptsächlich bei ungefähr 205° abdestillirenden Antheile; der letztere herrscht, wenigstens im Öle der reifen Früchte, vor; beide sind nach der Formel $C^{10}H^{16}$ zusammengesetzt, welche für den höher siedenden Antheil wohl richtiger $C^{20}H^{32}$ zu schreiben ist. Das rohe Öl dreht die Polarisationsebene nach links; es verharzt auffallend rasch durch den Einfluss von Licht und Luft, wird dickflüssig und löst sich nun reichlicher in Weingeist und Eisessig als frisches Öl. Mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt liefert das Wacholderöl nicht eine feste Verbindung.

SEVENBAUMÖL. — OLEUM SABINAE.

Die Zweigspitzen des Sadebaumes oder Sevenstrauches, *Juniperus Sabina*, liefern bis 4 pC Öl; weit reicher sind die Früchte, welche jedoch nicht für sich destillirt werden. Das Öl besitzt in hohem Grade den unangenehmen Geruch der Pflanze, geht fast ganz bei 155° bis 160° über und entspricht der Formel $C^{10}H^{16}$; es dreht die Polarisationsebene stark nach rechts und tritt mit Chlorwasserstoff nicht direct zu einer krystallisirten Verbindung zusammen.

BERNSTEINÖL. — OLEUM SUCCINI.

Durch trockene Destillation des Bernsteins (§ 99) erhält man 20 bis 25 pC dunkelbraun gefärbtes Öl, das mit heissem Wasser gewaschen und mit Wasser wiederholt rectificirt

Digitized by Google

wird, bis es nur noch blass gelblich erscheint. Es besitzt einen eigenthümlichen, nicht angenehmen Geruch und Geschmack und ist ein Gemenge von Ölen, welche der Formel $C^{20}H^{16}$ angehören. Das Sieden beginnt bei 160°, aber das Thermometer steigt bis 260° und höher. Rectificirtes Bernsteinöl gibt mit trockenem Chlorwasserstoff keine feste Verbindung; es dreht die Polarisationsebene sehr schwach nach rechts. Durch wiederholtes Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure scheint es theilweise in Cymen umgewandelt zu werden.

§ 116.

POMERANZENBLÜTHENÖL, NEROLIÖL. — OLEUM FLORUM AURANTII.

Die frischen Blüthen von *Citrus vulgaris* Risso, dem bitterfrüchtigen Pommeranzenbaum, liefern bei der Destillation mit Wasser eine geringe Menge dieses äusserst wohlriechenden Öles, welches seines hohen Preises wegen mit dem ätherischen Öle der Blätter und Früchte desselben Baumes und der mit ihm verwandten Arten, der sogenannten *Essence de petit grain*, auch wohl mit Bergamottöl verdünnt in den Handel gebracht zu werden pflegt. Reines Öl ist etwas bräunlich; giesst man eine dünne Schicht Weingeist auf dasselbe und bewegt sie hin und her, so erscheint besonders die Berührungsfläche schön violett fluorescirend; die Lösung schmeckt bitterlich.

Das Neroliöl dreht die Polarisationsebene nach rechts und nimmt in Berührung mit gesättigter Auflösung von Natriumbisulfit eine prächtige, sehr beständige Purpurfarbe an. Der grösste Theil geht bei 185° bis 195° über und zeigt jene Fluorescenz sehr deutlich. Wird der Rückstand mit gleichviel absolutem Alcohol verdünnt und Wasser bis zu eben beginnender Trübung zugetröpfelt, so erheben sich in geringer Menge krystallinische Flocken von *Neroli-Stearopten* an der Oberfläche. Durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Weingeist erhält man dasselbe farblos und geruchlos; es schmilzt bei 55° und ist ohne Wirkung auf Lakmuspapier. Frisches Neroliöl gibt etwas mehr als älteres, doch nicht über ein Procent dieses Stearoptens, auch *Aurade* genannt, welches nach der Formel $C^n H^n$ zusammengesetzt zu sein scheint.

Obwohl sehr wenig löslich in Wasser, ertheilt das Pomeranzenblüthenöl demselben doch bei der Destillation seinen Wohlgeruch, besonders wenn die Blumenblätter ohne Kelche verarbeitet werden; das im Süden dargestellte Destillat, *Aqua florum Aurantii* s. *Naphae*, ist feiner. Es schmeckt bitterlich

Digitized by Google

und nimmt auf Zusatz von Salpetersäure rothe Farbe an. Da es oft in Kupferflaschen versendet wird, so ist es auf Metallgehalt zu prüfen. Aqua Naphae wurde in deutschen Apotheken schon 1680 gehalten.

Das Neroliöl wird hauptsächlich in Grasse, Cannes und Nizza dargestellt; es wurde schon 1598 von PORTA in Neapel beschrieben und erhielt hundert Jahre später den Namen Neroli mit Bezug auf die römische Stadt Nerola oder Neroli unweit Tivoli.

POMERANZENSCHALENÖL. — OLEUM AURANTIORUM CORTICIS.

Die beste Sorte dieses Öles wird von den Schalen des bitterfrüchtigen Pomeranzenbaumes, *Citrus vulgaris* RISSO, gewonnen, welcher in Frankreich Bigaradier heisst. Weniger geschätzt als diese „Essence de Bigarade" ist die „Essence de Portugal" aus den Fruchtschalen der unreifen süssen Pomeranze. Die Ölräume der Fruchtschalen werden gepresst, indem man letztere mit der Hand quetscht und gegen einen Schwamm presst; das von demselben aufgesogene Öl wird in ein irdenes Gefäss ausgedrückt, worin sich das Wasser absetzt. Statt dieses in Messina üblichen Verfahrens bedient man sich in Südfrankreich der bei Limonenöl beschriebenen „Ecuelle à piquer". Man erhält ungefähr $2^1/_3$ pC von frischen Schalen.

Das Bigaradeöl besitzt einen besondern, angenehmen Geruch und schmeckt bitter, mischt sich nicht klar mit gleich viel Weingeist von $0{,}83$ sp. Gew. und dreht die Polarisationsebene nach rechts. Es entspricht der Formel $C^{10} H^{16}$ und liefert mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt Krystalle $C^{10} H^{16} + 2 H Cl$.

§ 117. LIMONENÖL. — OLEUM LIMONIS (OLEUM CITRI).

Dieses Öl stammt von *Citrus Limonum* RISSO, wird aber meist als Oleum Citri oder Oleum de Cedro bezeichnet und von den Fruchtschalen der *Citrus medica* RISSO abgeleitet. Letzterer jedoch, der Citronenbaum, wird selten angebaut, da er weit weniger einträglich ist.

Zur Gewinnung des Öles dienen die zu früh abfallenden, überhaupt die unansehnlichen, nicht gut verkäuflichen Limonen. In Messina und Palermo wird das Öl vermittelst eines Schwammes gewonnen, wie bei Pomeranzenschalenöl angedeutet; in Nizza und Umgegend werden die Limonen durch messingene

Digitized by Google

Nadeln angestochen, welche in einer Schüssel, „Ecuelle à piquer", aufrecht stehen. Das Öl sammelt sich in einer Röhre, in welche der Grund der Schüssel ausläuft; ist erstere voll, so wird das Öl abgegossen, der Klärung überlassen, vom wässerigen Safte abgehoben und endlich filtrirt. Werden die Schalen der so behandelten oder auch nicht gestochener Limonen der Destillation mit Wasser unterworfen, so geht ein weit weniger feines Öl über. Nur wenn diese Öle der Aurantiaceenfrüchte unmittelbar aus den Ölbehältern gesammelt werden, ist ihnen das volle Aroma eigen. Die Zusammensetzung des Limonenöles entspricht der Hauptsache nach ebenfalls der Formel $C^{10} H^{16}$, doch enthält es auch einen nach $C^{10} H^{18} O$ zusammengesetzten Antheil. Es dreht stark rechts und gibt mit Chlorwasserstoff die krystallisirte Verbindung $C^{10} H^{16} + 2 H Cl$. Lange Zeit aufbewahrtes Öl bildet einen amorphen, schmierigen Absatz, vermuthlich Bergapten oder bisweilen auch Krystalle ($C^{10} H^{16} O^4$?). Werden allmählich 2 Theile Jod in 16 Theile Limonenöl eingetragen, jedesmal durch Erwärmung die Reaction zu Ende geführt und schliesslich die Flüssigkeit einige Zeit erwärmt, so entsteht Cymol in reichlicher Menge.

In Weingeist löst sich das Limonenöl nicht sehr reichlich; es wird meist mit destillirtem Citronenöl oder Limonenöl, auch wohl mit Terpenthinöl verfälscht, was sich nur durch Vergleichung mit einer unzweifelhaft echten und gleich alten Probe des Öles erkennen liesse. In Ermangelung derselben wird die Waare nach Geruch und Geschmack beurtheilt.

Es ist nicht festgestellt, ob das Limonenöl und Citronenöl übereinstimmen oder chemische Unterschiede darbieten. Weitaus der grösste Theil des unter dem Namen Citronenöl in den Handel gelangenden Öles wird in Messina und Palermo aus Limonen vermittelst des Schwammes gewonnen; man kann die Menge desselben auf etwa 80000 kg jährlich anschlagen, wozu über 100 Millionen Stück Limonen erforderlich sein mögen.

§ 118. BERGAMOTTÖL. — OLEUM BERGAMOTTAE.

In Reggio und in der Gegend von Palermo wird eine Form der Citrus vulgaris gezogen, welche man ihrer gelben, sauer und bitterlich schmeckenden und eigenthümlich wohlriechenden Früchte wegen als *Citrus Bergamia* RISSO et POITEAU unterscheidet. Das Bergamottöl wird aus denselben nicht mehr vermittelst des Schwammes, sondern durch eine eigene Vor-

Digitized by Google

richtung gewonnen, welche aus einer starken, blechernen inwendig scharf gerippten Schlüssel besteht, deren Mitte nach innen stark erhöht ist. Der sehr schwere Deckel, innen ebenfalls scharfe Rippen tragend, wird durch ein Zahnrad in rasche kreisende Bewegung gebracht, um die Ölräume der 6 bis 8 Bergamottfrüchte, mit welchen man die Vorrichtung auf einmal beschickt, aufzureissen. Das Öl fliesst durch kleine Löcher, die im Boden der Schüssel angebracht sind, in ein cylindrisches Gefäss, in welchem die ganze Vorrichtung steckt. 100 Früchte geben 80 bis 90 g Öl, welches stärker grün gefärbt ist, als das ehemals vermittelst des Schwammes gewonnene; die Rückstände, obwohl weit weniger sauer als die Limonen, werden gepresst, um den Saft auf Citronsäure zu verarbeiten. Die jährliche Production von Bergamottöl beträgt ungefähr 40000 kg.

Die in Schichten von wenigen Millimetern Dicke noch deutliche grünlich-gelbliche Färbung des Bergamottöles beruht hauptsächlich auf der Gegenwart von Chlorophyll, welches sich spectroscopisch durch das Auftreten dunkler Bänder zu erkennen gibt. Das specifische Gewicht des Öles beträgt $0{,}86$ bis $0{,}880$; es beginnt bei 170° zu kochen, aber der Siedepunct steigt fortwährend, so dass bis 195° ungefähr die Hälfte des Öles farblos und von da bis 240° schwach gelblich gefärbtes Öl übergeht. Diese Antheile sind von weit weniger angenehmem Geruch, als das rohe Öl; die Antheile des Destillates, welche bei steigenden Temperaturen aufgefangen werden, zeigen sich je länger, je weniger rechts drehend und die bei 300° übergehenden bräunlichen Antheile drehen die Polarisationsebene schwach nach links. Im Rückstande, der in der Retorte bleibt, schiessen nach längerer Zeit Krystallblättchen an.

Bergamottöl löst sich reichlicher in Weingeist ($0{,}835$ sp. G.) als die meisten andern Aurantiaceenöle; 4 Th. desselben nehmen 1 Th. Schwefelkohlenstoff klar auf, trüben sich aber meistens bei stärkerem Zusatze. Durch alcoholische Auflösung von Eisenchlorid wird das Öl bräunlich gefärbt, nicht mehr aber, wenn es zuvor mit weingeistigem Kali gekocht worden war, auch nicht nach der Rectification.

Das Bergamottöl besteht der Hauptsache nach aus $C^{10}H^{16}$, begleitet von sauerstoffhaltigem Öle. Das bei der Darstellung zur Klärung hingestellte Öl lässt einen schmierigen gelblichen Absatz fallen, welcher sich in geringerer Menge auch später noch bei der Aufbewahrung des abgelagerten Öles bildet. Wird das Öl aus demselben vermittelst Weingeist weggewaschen, der Absatz getrocknet und aus Schwefelkohlenstoff oder Chloroform umkrystallisirt, so erhält man weisse fedrige geruchlose Krystalle

Digitized by Google

von *Bergapten* $C^9H^6O^3$; beim längeren Verweilen am Lichte werden sie bräunlich. Eine feste Verbindung des Bergamottöles mit Chlorwasserstoff lässt sich nicht erhalten.

Das Bergamottöl wird sehr gewöhnlich durch wohlfeilere Öle der Aurantiaceen oder durch Terpenthinöl und Petroleum verdünnt, welche dessen Löslichkeit in Weingeist vermindern und auch, bei einigermassen beträchtlicher Menge, den Wohlgeruch vermindern.

Die Bergamotte scheint erst im XVII. Jahrhundert in Italien in der Cultur entstanden und ihren Namen wegen einiger Aehnlichkeit mit einer besonderen Art Birne erhalten zu haben, welche Bergamotta hiess. Die Stadt Bergamo steht dazu in keiner unmittelbaren Beziehung, da in ihrer Umgebung Bergamotten nicht gedeihen. 1688 wurde Bergamottöl in deutschen Apotheken, z. B. in Giessen, gehalten.

§ 119.

ROSMARINÖL. — OLEUM ROSMARINI vel ANTHOS.

Durch Destillation der Blätter des Rosmarinstrauches erhält man gegen 1 pC ätherischen Öles, welches in etwas grösserer Menge wohl nur auf der dalmatischen Insel Lesina dargestellt wird. Es besteht der Hauptsache nach aus links drehendem Kohlenwasserstoffe $C^{10}H^{16}$, der bei 165° siedet, und einem sauerstoffhaltigen, bei 200° bis 210° übergehenden, rechts drehenden Öle, woraus sich in der Kälte Stearopten von der Formel $C^{10}H^{16}O$ absetzt; die abgegossene Flüssigkeit liefert auf Zusatz von Salpetersäure noch mehr davon. Die Krystalle sind ein Gemenge von links drehendem und rechts drehendem Campher, letzterer vermuthlich identisch mit dem gewöhnlichen Campher. Durch Mischung des Rosmarinöles mit sehr verdünnter Salpetersäure erhält man Krystalle von Terpin (p. 320).

Beim Erwärmen mit stärkerer Salpetersäure soll das Rosmarinöl krystallisirbare *„Limettsäure“* $C^{11}H^8O^6$; (vielleicht nur Terephthalsäure $C^8H^6O^4$ — ?) liefern.

Geschichte. RAIMUNDUS LULLUS stellte zu Anfang des XIV. Jahrhunderts Rosmarinöl dar, reiner wurde es wohl zu Ende des XVI. Jahrhunderts von PORTA erhalten; das Rosmarinstearopten ist 1685 von KUNCKEL bemerkt worden. Das Öl wird schon seit 1738 und wohl lange vorher aus Dalmatien ausgeführt.

KAMILLENÖL. — OLEUM CHAMOMILLAE.

Frische getrocknete Kamillen geben nur Bruchtheile eines Procentes an ätherischem Öle; die Ausbeute ist am günstigsten

Digitized by Google

bei Anwendung der Dampfdestillation. Weit weniger Öl geben längere Zeit aufbewahrte Blüthen. Es ist von prachtvoller so gesättigt blauer Farbe, dass es in Schichten von 4 bis 5 mm Dicke schon undurchsichtig ist. Bei 0° wird es dickflüssig, ohne jedoch selbst bei viel niedrigerer Temperatur zu krystallisiren oder überhaupt zu erstarren. Bei Abschluss von Luft ist die Farbe des Öles sehr haltbar; bei Luftzutritt wird es bald braun. Es ist in Weingeist etwas schwer löslich; durch weingeistiges Aetznatron wird das Öl in der Wärme braun.

Dasselbe besteht aus einem farblosen, stark und angenehm nach Kamillen riechenden Öle $C^{10}H^{16}O$, das bei 150 bis 165° übergeht, einem ebenfalls ungefärbten, bis etwa 255° abdestillirenden Antheile, vermuthlich von der Formel $C^{10}H^{16}$ und endlich dem zwischen 270° bis 300° mit prachtvoll blauer Farbe übergehenden, wenig riechenden Öle $C^{10}H^{16}O$ oder wohl richtiger $C^{30}H^{48}O^3$. Es ist dickflüssig und tritt an Kalium leicht seinen Sauerstoff ab, indem es in einen farblosen, bei 254° siedenden Kohlenwasserstoff $C^{30}H^{48}$ übergeht. Ein ganz ähnliches, vermuthlich identisches blaues Öl erhält man durch trockene Destillation des Galbanumharzes.

Wird das Kamillenöl mit verdünnter Aetzlauge gewaschen, so gehen Fettsäuren, namentlich Caprinsäure $C^{10}H^{20}O^2$, in die wässerige Flüssigkeit über.

Geschichte. Das Kamillenöl ist seiner Farbe wegen schon 1588 von dem Nürnberger Arzte und Botaniker JOACHIM CAMERARIUS hervorgehoben und 1608 in deutschen Apotheken gehalten worden. Um ein billigeres Öl zu erhalten, wurden früher die Kamillen oft mit Citronenöl destillirt und dadurch ein meist nur grünlich gefärbtes Öl erhalten.

§ 120. ROSENÖL. — OLEUM ROSAE.

Das Rosenöl wird durch Destillation der Blüthen von *Rosa damascena* MILLER gewonnen, welche man in grosser Menge am Südabhange des Balkans, hauptsächlich in der Gegend von Kisanlik anbaut. Das zuerst übergegangene Wasser wird wieder in die sehr einfachen kupfernen Blasen zurückgegeben, bis sich Öltropfen an der Oberfläche des Destillates zeigen, worauf dasselbe während einiger Tage bei einer Temperatur, welche nicht unter 15° sinkt, der Ruhe überlassen bleibt. Alsdann wird das Öl abgeschöpft und das Wasser wieder zur Destillation verwendet.

Dieses Rosenöl ist in Temperaturen über 16 bis 18° eine gelbliche Flüssigkeit von $0{,}87$ bis $0{,}890$ spec. Gewicht, welche

Digitized by Google

die Polarisationsebene sehr schwach nach rechts ablenkt. Bei tiefern Temperaturen krystallisiren in dem Öle mehr oder weniger beträchtliche Mengen Stearopten heraus, welche das Öl so durchsetzen, dass es eine ziemlich feste durchsichtige Masse darstellt. Der Erstarrungspunct des Öles von Kisanlik schwankt von ungefähr 11° bis 16°. Der Geruch des Öles ist weit weniger angenehm als der des Rosenwassers.

Das Rosenöl ist ein Gemenge eines flüssigen, sauerstoffhaltigen, noch nicht näher untersuchten Öles, welchem der Geruch eigen ist, mit einem festen geruchlosen Kohlenwasserstoffe, der in gutem Öle gegen 20 pC beträgt. Man erhält letztern am besten, wenn man Rosenöl so erstarren lässt, dass der flüssige Antheil nach dem Umschütteln von dem Stearopten abgegossen werden kann. Dieses wird in wenig Chloroform gelöst und in der Kälte durch Zusatz von Eisessig oder von Weingeist ausgefällt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus wenig Weingeist und nachdem man es tagelang bei 100° erhalten hat, verliert das Stearopten den Geruch des ihm hartnäckig anhängenden Öles und nimmt sogar einen unangenehmen Fettgeruch an. Die Krystalle sind sehr leicht und weich; unter dem Microscop zeigen sie abgestumpfte sechsseitige Pyramiden und schmelzen bei 32° bis 33°. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C^n H^{2n+2}$, vielleicht $C^{20} H^{42}$. Mit rauchender Salpetersäure behandelt gibt das Rosenstearopten Bernsteinsäure und riechende Fettsäuren; es dürfte demnach zur Classe der Paraffine gehören.

Prüfung. Dem bulgarischen Rosenöl wird schon an Ort und Stelle das ihm nicht unähnlich riechende Öl des *Andropogon Schoenanthus* L zugesetzt. Dieses Gras wird im centralen und nördlichen Theil Indiens angebaut und das daraus gewonnene Öl, Rusa-Öl in Indien, Geranium-Öl, Palmarosa-Öl in Europa genannt, durch herumziehende Händler nach der Türkei gebracht. Statt dasselbe dem Rosenöl zuzusetzen, besprengt man wohl auch die zur Destillation bestimmten Rosen damit. Dieses indische Grasöl kann auf optischem Wege nicht erkannt werden, da es ein nur sehr schwaches Rotationsvermögen besitzt; jedoch verträgt das Rosenöl nicht allzu viel davon, weil das Grasöl in der Kälte flüssig bleibt, also den Beginn der Krystallisation des Stearoptens auf niedrigere Temperatur herabsetzt. Diese Erstarrungstemperatur darf nicht unter 11° bis 12,5° liegen; scheiden sich Krystalle des Stearoptens aus, so ist jedoch die Abwesenheit des Grasöles noch nicht bewiesen. In kühlern Lagen oder in nördlichen Ländern destillirtes Rosenöl pflegt nämlich viel reicher an Stearopten

Digitized by Google

zu sein, kann also mit viel Grasöl verdünnt werden, ohne dass dadurch dem Stearopten die Fähigkeit benommen würde, bei der gewöhnlichen Temperatur herauszukrystallisiren. Selten wird wohl die Verfälschung des Rosenöles im Zusatze von Paraffin oder Walrat bestehen. Walrat scheidet sich in grössern Blättern aus als das Rosenstearopten und schmilzt bei 45° bis 50°, wie auch die gewöhnlichen Paraffinsorten, während der Schmelzpunct des Rosenstearoptens bei etwa $32{,}5°$ liegt. Die Abscheidung des letztern würde daher zu empfehlen sein, wenn auf jene Zusätze geprüft werden soll.

Das eigentliche Geraniumöl von *Pelargonium*-Arten, welche in Algerien und Südfrankreich cultvirt werden, besonders *P. roseum* WILLD., dreht stark links und röthet wegen der darin aufgelösten Pelargonsäure mit Weingeist befeuchtetes Lakmuspapier sehr stark, was weder bei Rosenöl noch bei Grasöl der Fall ist.

Geschichte. Das Rosenöl der alten Welt war nicht ätherisches, sondern fettes Öl, welches mit Rosen digerirt wurde. Im Mittelalter wurde viel Rosenwasser gebraucht und endlich bei dessen Darstellung auch wohl das Rosenöl beobachtet. Die früheste Kunde davon gaben 1582 HIERONYMUS ROSSI aus Ravenna und 1589 J. B. PORTA; in deutschen Apotheken wurde Rosenöl seit Anfang des XVII. Jahrhunderts gehalten, 1604 z. B. in Freiburg.

§ 121. BALDRIANÖL. — OLEUM VALERIANAE.

Frische Baldrianwurzel liefert, je nach dem Standorte, wo sie gesammelt wurde, und je nach der Jahreszeit $^1/_2$ bis 1 pC ätherischen Öles, welches sogleich destillirt nicht sauer ist. Getrocknete Wurzel gibt aber ein baldriansäurehaltiges, sauer reagirendes Öl.

Dasselbe ist schwach gelblich oder bräunlich, mit einem grünlichen Schimmer, nicht ganz dünnflüssig, von ungefähr $0{,}936$ sp. G. bei 10° und von starkem eigenthümlichem Geruche und Geschmacke, an der Luft rasch verharzend; es dreht die Polarisationsebene stark links. Je nach der Menge des bei der Destillation verwendeten Wassers ist der Gehalt des Öles an Baldriansäure verschieden, doch im Durchschnitt auf ungefähr 5 pC anzuschlagen; etwa $^1/_4$ des Öles besteht aus einem bei 160° siedenden Kohlenwasserstoffe (*Valeren*) und die Hauptmenge, etwa 70 pC, kommt auf Baldriansäureester und andere Ester eines flüssigen Alcohols $C^{10}H^{18}O$, so wie auf Campher $C^{10}H^{18}O$, welcher mit dem Borneocampher von Dryobalanops

Digitized by Google

aromatica (§ 134) übereinstimmt. Wird zuletzt der braune dickflüssige Rückstand noch weiter erhitzt, so gibt er ein Öl von eben so tiefblauer Farbe, wie das Kamillenöl. Hiermit hängen die Farbenreactionen zusammen, welche das Baldrianöl darbietet. Verdünnt man dasselbe z. B. mit 20 Th. Schwefelkohlenstoff und fügt 1 Th. Schwefelsäure zu, so wird das Öl roth, dann grünlich und auf Zusatz von 1 Th. concentrirter Salpetersäure (1,20 sp. G.) prachtvoll violett oder blau. 1/20 Tropfen des Öles genügt, um diese Färbungen hervorzurufen; ebenso oder doch sehr ähnlich verhalten sich die Öle des Dipterocarpus-Balsams (Gurjunbalsams), des Pelargoniumkrautes (sogenanntes Geraniumöl) und der Pichurimsamen von Nectandra-Arten (Lauraceae), sowie das Myrrhenöl. — Durch verdünntes weingeistiges Eisenchlorid wird Baldrianöl nicht verändert, beim Schütteln mit alkalischen Bisulfiten gibt es nur eine kleine Menge einer krystallisirenden Verbindung.

§ 122.

ANISÖL. — OLEUM ANISI.

Die Anisfrüchte geben gegen 3 pC Öl, welches besonders in Charkow, in Südrussland, in vorzüglicher Sorte gewonnen wird. Es ist farblos, von dem angenehmen Geruche und milden süssen Geschmacke des Anis; sp. G. bei 17° = 0,977 bis 0,983. In niedrigerer Temperatur, meist schon zwischen 15° und 10°, erstarrt es zu einer harten Krystallmasse, welche sich bei 17° wieder verflüssigt.

Das beste Anisöl enthält ungefähr 90 Procent *Anethol* $C^6H^4\begin{cases}OCH^3\\CHCHCH^3\end{cases}$ begleitet von einem mit Terpenthinöl isomeren Öle; letzterem allein kommt Rotationsvermögen zu, so dass das Anisöl die Polarisationsebene nur sehr wenig ablenkt. Das Anethol erhält man durch Auffangen des bei der Rectification des Anisöles zwischen 230° und 234° übergehenden Antheiles, den man in der Kälte krystallisiren lässt, zwischen Löschpapier presst und nochmals in derselben Weise behandelt oder durch Umkrystallisiren aus warmem Weingeist reinigt; letzterer wird durch Pressen und Schmelzen der Krystalle beseitigt. Das Anethol besitzt den Anisgeruch; es schmilzt bei 20° und siedet bei 231°, sein sp. G. beträgt 1,014 bei 12°; bei längerer Aufbewahrung verflüssigen sich bisweilen die Krystalle und bilden sich dann selbst bei — 15° nicht wieder. Ebenso

Digitized by Google

büsst geschmolzenes, der Luft ausgesetztes Anethol die Krystallisationsfähigkeit ein. Mit trockenem Chlorwasserstoffe vereinigt sich das Anethol zu der flüssigen, wenig beständigen Verbindung $C^{10}H^{12}O + HCl$. Wird Anethol in viel Aether gelöst, nur 1 Mol. Brom unter guter Abkühlung zugetropft und der Aether verjagt, so entsteht ein braunes Öl, das bald in Krystalle $C^{10}H^{12}OBr$ übergeht, welche aus warmem Aether farblos anschiessen. Beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich das Anisöl und das Anethol prachtvoll roth; letzteres wird dabei in das gleich zusammengesetzte, nicht leicht krystallisirende und in Alcohol wenig lösliche *Anisoïn* verwandelt. Ausserdem entsteht bei der Vermischung von Anisöl mit concentrirter Schwefelsäure auch eine Sulfonsäure $C^{10}H^{12}SO^4$, deren Salze sich mit Eisenchlorid dunkelviolett färben.

Wenn 2 Th. Anethol mit 7 Th. trockenem Chlorzink zusammengerieben überhitztem Wasserdampfe ausgesetzt werden, so destillirt *Metanetholcampher* über, ungefähr 5 bis 10 pC vom Gewichte des Anethols betragend. Von letzterem, dessen procentische Zusammensetzung der Metanetholcampher noch besitzt, unterscheidet er sich durch Geruchlosigkeit, durch die Krystallform und den hohen, bei 132° liegenden Schmelzpunkt. Mit Schwefelsäure liefert er eine in Wasser lösliche Sulfonsäure.

Wird Anethol mit 6 Th. Salpetersäure ($1{,}26$ sp. G.) eine Stunde lang gekocht, so entstehen Essigsäure, Anisaldehyd und Aniscampher:

$$2\,C^{10}H^{12}O \cdot 2\,OH^2 \cdot O = C^2H^4O^2 \cdot \underset{\text{Anisaldehyd}}{C^8H^8O^2} \cdot \underset{\text{Aniscampher}}{C^{10}H^{16}O}$$

Anisaldehyd $C^6H^4\begin{cases}O\,CH^3\\CHO\end{cases}$ ist eine bei 248° siedende Flüssigkeit, welche im Gegensatze zum Anethol mit Bisulfiten krystallisirende Verbindungen bildet; der Aniscampher ist ebenfalls flüssig und siedet bei 193°. Er liefert mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure sehr leicht *Anissäure* $C^6H^4\begin{cases}O\,CH^3\\COOH\end{cases}$; letztere lässt sich durch Erhitzen mit Jodwasserstoff in Jodmethyl und Paraoxybenzoësäure überführen:

$$C^6H^4\begin{cases}O\,CH^3\\COOH\end{cases} \cdot HJ = CH^3J \cdot C^6H^4\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$$

und umgekehrt ist Anissäure aus Paraoxybenzoësäure dargestellt worden.

Die Anissäure wird rein erhalten, indem man sie zunächst an Ammoniak bindet, das Ammoniaksalz wiederholt umkrystallisirt und mit Salpetersäure zerlegt. Aus heissem Wasser krystallisirt die Anissäure in grossen rhombischen Säulen, welche

Digitized by Google

bei 175° schmelzen und bei 280° sieden; die Säure ist geruchlos, reichlich in kochendem, nicht in kaltem Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich.

Das Anisaldehyd wird durch Wasserstoff leicht in Anisalcohol $C^6H^4\begin{cases}O\,C\,H^3\\C\,H^2\,O\,H\end{cases}$ übergeführt, welcher bei 28° schmelzende harte Krystalle bildet.

Die Beziehungen des *Safrols* $C^{10}H^{10}O^2$, des prachtvoll krystallisirenden Antheiles des Sassafrasöles, zu dem Anethol $C^{10}H^{12}O$ sind noch nicht aufgeklärt.

Aus heisser, alcoholischer Lösung von Chinin und Anethol krystallisirt die Verbindung $2(C^{20}H^{24}N^2O^2) + C^{10}H^{12}O + 2OH^2$, welche auch in Aether löslich ist und ohne Zersetzung daraus, so wie aus Weingeist umkrystallisirt werden kann.

Wird Anethol mit geschmolzenem Kali längere Zeit erhitzt und der wässerige Auszug der Schmelze mit Salzsäure neutralisirt, so erhält man Flocken von *Anol*, welche aus heissem Wasser umkrystallisirt werden. Die bei 93° schmelzenden Krystalle dieses Körpers sind Allylphenol $C^6H^4\begin{cases}C^3H^5\\O\,H\end{cases}$

Das Anethol bildet auch den Hauptbestandtheil des Öles des Sternanis (Früchte von *Illicium anisatum* LOUREIRO), des Fenchelöles, des Öles von *Artemisia Dracunculus* L. (Estragon) und dürfte wohl noch weiter in der Natur verbreitet sein. Das Sternanisöl stimmt so sehr mit demjenigen des Anis überein, dass es kein bestimmtes Unterscheidungsmittel gibt.

Geschichte. Die Krystallisationsfähigkeit des Anisöles und Fenchelöles wurde schon um 1540 von VALERIUS CORDUS hervorgehoben, welcher vorzüglich ersteres deshalb mit Walrat verglich.

FENCHELÖL. — OLEUM FOENICULI.

Die verschiedenen Sorten der Fenchelfrüchtchen liefern 3½ bis 7 pC Öl, welches sich von dem Anisöle hauptsächlich dadurch unterscheidet, dass es viel reicher an dem Kohlenwasserstoffe zu sein pflegt, daher auch die Polarisationsebene stark rechts dreht und erst bei niedrigeren Temperaturen Anethol auskrystallisiren lässt; ausserdem ist auch der Geruch und Geschmack des Fenchelöles eigenthümlich. Das in Südfrankreich, besonders in Nimes, aus dem süssen oder römischen Fenchel gewonnene Öl wird seines milden, süssen Geschmackes wegen besonders geschätzt; es dreht stärker, als die anderen Sorten, vermuthlich, weil es immer am wenigsten Anethol enthält.

Digitized by Google

§ 123. NELKENÖL. — OLEUM CARYOPHYLLI.

Die Gewürznelken enthalten bis 20, die Nelkenstiele bis 5 pC ätherischen Öles, hauptsächlich aus Eugenol und einem Kohlenwasserstoffe bestehend. Eugenol ist auch sonst einigermassen verbreitet und findet sich z. B. im Nelkenpfeffer, den Früchtchen von *Pimenta officinalis* LINDLEY, den Blättern von *Amomis acris* BERG (Myrcia acris DeC), in der Rinde von *Canella alba* MURRAY, in der Nelkencassie (Rinde des *Dicypellium caryophyllatum* NEES, Familie der Lauraceen), in den Blättern der Zimmtbäume und ihren als *Flores Cassiae* ehedem gebräuchlichen Blüthenknospen. Auch *Ravensara aromatica* SONNERAT (Lauracee) enthält wie es scheint Eugenol.

Aus den Nelken wird das Öl fabrikmässig nicht nur durch Destillation gewonnen, sondern auch vermittelst Aether ausgezogen. Dasselbe besitzt in hohem Grade den Geruch und brennenden Geschmack der Nelken; es siedet bei ungefähr 253° und ist nur frisch rectificirt farblos, sonst bräunlich, von 1,046 bis 1,058 sp. G., ohne Drehungsvermögen, Lakmus nicht röthend. Es mischt sich mit Weingeist, gibt aber mit Schwefelkohlenstoff ein trübes Gemenge.

Beim Schütteln mit Wasser und vermittelst Wasserstoff reducirtem Eisen oder Eisenoxyd nimmt das Nelkenöl bald grüne Farbe an; nimmt man Weingeist statt des Wassers, so erhält man eine schön violette Lösung, welche jedoch durch Wasser entfärbt wird. Weingeistiges Eisenchlorür färbt das Nelkenöl nicht, durch Eisenchlorid hingegen wird es grün oder blau. Beim Vermischen mit starkem weingeistigem Ammoniak oder mit concentrirter Aetzlauge gibt das Nelkenöl einen Krystallbrei. In der abgepressten Mutterlauge findet sich ausser Spuren eines kreosotartigen Körpers der oben erwähnte, nach Terpenthinöl riechende Kohlenwasserstoff $C^{15}H^{24}$ von 0,918 spec. Gew., welcher mit Chlorwasserstoff nicht zu einer krystallisirenden Verbindung zusammentritt. Dieses bei 254° siedende Öl geht bisweilen in etwas grösserer Menge zu Anfang der Destillation über und ist als *leichtes Nelkenöl* bekannt; es färbt sich mit weingeistigem Eisenchlorid nicht und dreht die Polarisationsebene schwach nach links. Wenn Nelkenöl mit einer wässerigen Lösung von Ammoniumcarbonat geschüttelt wird, so erhält man oft geringe Mengen von salicylsaurem Ammonium, woraus die *Salicylsäure* durch Salzsäure gefällt und nach § 108 erkannt werden kann. Den weitaus vorwiegenden Bestandtheil des Nelkenöles bildet aber das *Eugenol* $C^6H^3\begin{cases} O\,CH^3 \\ O\,H \\ CH\,.\,CH\,.\,CH^3. \end{cases}$

Digitized by Google

Diese phenolartige, in Wasser und Glycerin unlösliche Verbindung, auch *Nelkensäure* genannt, bleibt zurück, wenn man das Nelkenöl mit starker Aetzlauge der Destillation unterwirft. Nachdem der schon erwähnte Kohlenwasserstoff übergegangen ist, setzt man Schwefelsäure oder Phosphorsäure zu und destillirt unter Luftabschluss das Eugenol ab. Es siedet bei $247_{,5}°$, ist farblos, färbt sich aber an der Luft bald braun; spec. Gew. bei $0° = 1_{,078}$, bei $18_{,5}° = 1_{,063}$. Obschon eben so wenig von saurer Reaction wie das Phenol und gleichfalls die Gruppe C O O H nicht enthaltend, ist das Eugenol auch im Stande, mit Alkalimetallen krystallisirbare Verbindungen zu liefern. Das Baryumsalz z. B. $\left(C^6H^3\begin{cases}O\,C\,H^3\\O\\C^3\,H^5\end{cases}\right)^2 Ba$ lässt sich umkrystallisiren, wird aber schon durch die Kohlensäure der Luft zersetzt. Mit Bisulfiten verbindet sich das Eugenol nicht. In alcoholischer Lösung einer ammoniakalischen Lösung von Silbernitrat zugesetzt, bewirkt das Eugenol Abscheidung eines Silberspiegels, doch reducirt es nicht alkalisches Kupfertartrat.

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff liefert das Eugenol unter tieferer Zersetzung etwas Jodmethyl, beim Erhitzen mit schmelzendem Kali Protocatechusäure $C^6H^3(OH)^2COOH$ und mit Baryt und Zinkstaub etwa 10 pC Methyleugenol $C^6H^2\begin{cases}O\,C\,H^3\\O\,H\\C\,H^3\\C^3\,H^5\end{cases}$

In derselben Art behandelt wie das Phenol zum Zwecke der Darstellung der Salicylsäure (§ 108) geht das Eugenol in *Eugetinsäure* über: $C^{10}H^{12}O^2 + CO^2 = C^{11}H^{12}O^4$. Eugetinsäure $C^6H^2\begin{cases}O\,C\,H^3\\O\,H\\C^3\,H^5\\C\,O\,O\,H\end{cases}$ bildet bei 124° schmelzende, in Wasser wenig lösliche Krystalle, welche beim Erhitzen in CO^2 und Eugenol zerfallen; ihre Lösung färbt sich mit Eisenchlorid tief blau.

Durch ein Gemisch von Kaliumchromat und Schwefelsäure wird das Eugenol sehr heftig angegriffen und zerstört:

$$C^{10}H^{12}O^2 \cdot 20\,O = 4\,OH^2 \cdot 8\,CO^2 \cdot C^2H^4O^2$$

Erhitzt man Eugenolkalium mit Aethylbromür, so entsteht Aethyleugenol:

$$C^6H^3\begin{cases}O\,C\,H^3\\O\,K\\C^3\,H^5\end{cases} \cdot C^2H^5Br = KBr \cdot C^6H^3\begin{cases}O\,C\,H^3\\O\,C^2H^5\\C^3\,H^5\end{cases}$$

Digitized by Google

Aethyleugenol riecht angenehmer als Eugenol, siedet bei 254° und zeigt bei $18{,}5°$ sp. Gew. $= 1{,}012$; es kann auch in Krystallen erhalten werden, welche bei 125° schmelzen und vermuthlich eine polymene Form der Verbindung darstellen.

Mit Essigsäureanhydrid $\left.\begin{matrix} C\,H_3.C\,O \\ C\,H_3.C\,O \end{matrix}\right\} O$ gekocht, liefert das Eugenol in der Kälte krystallisirendes, bei 270° siedendes Aceteugenol, das in schwach saurer Lösung durch Kaliumpermanganat grossentheils zu Acetvanillinsäure oxydirt wird, welche beim Kochen mit schwacher Kalilauge in *Vanillin* übergeht. Dasselbe wird ausgezogen, wenn man die Flüssigkeit ansäuert und mit Aether schüttelt. Das Nelkenöl wird gegenwärtig in der That zur Darstellung von Vanillin benutzt. Man erhält letzteres auch durch Oxydation des Coniferylalcohols und aus Vanillin weiterhin die in Asa foetida in geringer Menge vorkommende Ferulasäure. Die beiden letzten Verbindungen stellen sich als Oxydationsproducte des Eugenols dar:

Eugenol	Coniferylalcohol	Ferulasäure
$C^{10}H^{12}O^2$	$C^{10}H^{12}O^3$	$C^{10}H^{10}O^4$
	oder	
$C^6H^3\left\{\begin{matrix} O\,C\,H^3 \\ O\,H \\ C^3H^5 \end{matrix}\right.$	$C^6H^3\left\{\begin{matrix} O\,C\,H^3 \\ O\,H \\ C^3H^4OH \end{matrix}\right.$	$C^6H^3\left\{\begin{matrix} O\,C\,H^3 \\ O\,H \\ C^2H^2COOH \end{matrix}\right.$

Als niedrigere Oxydationsstufe des Eugenols erscheint das Anethol $C^{10}H^{12}O = C^6H^4\left\{\begin{matrix} O\,C\,H^3 \\ C\,H\,.\,C\,H\,.\,C\,H^3. \end{matrix}\right.$

Prüfung. Zusatz von Terpenthinöl drückt das spec. Gew. des Nelkenöles herunter. Heisses Wasser, welches mit Nelkenöl geschüttelt wird, darf nach dem Erkalten nicht saure Reaction und mit einer Spur Eisenchlorid oder Eisenvitriol versetzt keine Färbung zeigen; die etwas Eisenvitriol enthaltende Mischung wird sofort violett, wenn man ein wenig Ammoniak zugibt.

Geschichte. VALERIUS CORDUS hob schon um 1540 das Nelkenöl als eines der im Wasser untersinkenden destillirten Öle hervor; auch JOH. BAPT. PORTA stellte dasselbe gegen Ende des gleichen Jahrhunderts dar.

§ 124.
ZIMMTÖL. — OLEUM CINNAMOMI.

Zur Gewinnung des feinsten Zimmtöles dienen die bei der Herstellung des Ceilon-Zimmts an Ort und Stelle abfallenden Rindenstücke, welche gegen 1 pC ätherisches Öl liefern.

Digitized by Google

Es ist von bräunlicher Farbe, wenn es nicht frisch rectificirt vorliegt, von $1{,}035$ spec. Gew. bei 15°, von süsslichem, brennend aromatischem Geschmacke und feinem Zimmtgeruche. Es siedet bei ungefähr 220°; mit Weingeist befeuchtetes Lakmuspapier wird durch Zimmtöl geröthet, Eisenchloridlösung nicht verändert. Die Polarisationsebene erleidet durch das Öl keine oder nur eine höchst unbedeutende Drehung.

Das Zimmtöl enthält nur eine sehr geringe Menge eines Kohlenwasserstoffes, vermuthlich $C^{10}H^{16}$ und besteht grösstentheils aus *Zimmtaldehyd* $C^6H^5.CH = CH.COH$, aus welchem an der Luft etwas *Zimmtsäure* $C^6H^5.CH = CH.COOH$ entsteht, die sich aus sehr altem Zimmtöl krystallisirt abscheidet. Das reine Zimmtaldehyd lässt sich gewinnen indem man das rohe Öl mit einer gesättigten Auflösung von Kaliumbisulfit schüttelt, die sofort auskrystallisirende Verbindung $(C^9H^8O, KHSO^3)^2 + OH^2$ trocknet, mit kaltem Weingeist von nicht gebundenem Öle (Kohlenwasserstoff) befreit und aus heissem Weingeist umkrystallisirt. Je frischer das Zimmtöl ist, desto leichter erhält man die Krystalle der Bisulfitverbindung. Dieselben werden unter möglichster Abhaltung der Luft mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, das Aldehyd im Kohlensäurestrome abdestillirt und durch Schütteln mit luftfreiem Wasser und etwas Bleihyperoxyd von schwefeliger Säure befreit, hierauf entwässert und bei Luftabschluss rectificirt. Das Aldehyd ist etwas schwerer als Wasser, farblos, wird aber an der Luft durch Oxydation rasch braun.

Mit concentrirter Salpetersäure tritt das Aldehyd zu grossen farblosen Krystallen C^9H^8O, NO^3H zusammen, welche man am besten erhält, wenn frisches Zimmtöl mit 4 Th. Schwefelkohlenstoff auf 40° erwärmt und mit 1 Th. Salpetersäure ($1{,}33$ spec. Gew.) von derselben Temperatur geschüttelt wird. Beim Erkalten des Schwefelkohlenstoffes schiessen grosse Krystalle der Salpetersäure-Verbindung an; sie ertragen aber das Umkrystallisiren nicht und zerfallen selbst bei sorgfältiger Aufbewahrung sehr bald, wobei auch Bittermandelöl und Benzoësäure entstehen:

$$\underset{\text{Zimmtaldehyd}}{2\,C^9H^8O} \cdot 11\,O = 4\,CO^2.2\,OH^2 \cdot \underset{\substack{\text{Benzaldehyd}\\(\text{Bittermandelöl})}}{C^7H^6O} \cdot \underset{\text{Benzoësäure}}{C^7H^6O^2}$$

Die Umwandlung des Aldehyds in Zimmtsäure wird durch sehr vorsichtige Erwärmung mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure rascher und vollständiger erreicht.

In Wasser ist das Zimmtöl nur wenig löslich; schüttelt man jedoch 500 Th. frisch destillirtes Zimmtwasser bei 0° mit $0{,}25$ Th. Jod, die mit Hülfe von 8 Th. Jodkalium und wenig

Digitized by Google

Wasser in Lösung gebracht werden, so scheiden sich metallglänzende grüne Krystalle $KJ + 3J + 6(C^9H^8O)$ ab, welche über Schwefelsäure getrocknet in zugeschmolzener Röhre haltbar sind und darin bei 30° ohne Zersetzung schmelzen, an der Luft aber rasch zerfliessen und Jod verlieren.

Prüfung. Das Aroma des Zimmtöles, welches ihm den Werth verleiht, verträgt kaum eine Verfälschung desselben; zur Beurtheilung des Geruches und Geschmackes eignet sich auch das Zimmtwasser. Das hohe specifische Gewicht und der gänzliche oder doch fast vollständige Mangel an Drehvermögen bezeichnen das Zimmtöl hinlänglich; dazu kommt seine Eigenschaft, in der Kälte zunächst ohne alle Gasentwickelung mit concentrirter Salpetersäure zusammen zu treten; ganz frisches schwach gelbliches Zimmtöl färbt sich hierbei nicht, wohl aber jedes nicht völlig frische Öl. In weingeistiger Lösung darf das Zimmtöl durch Eisenchlorid oder reducirtes Eisen nicht gefärbt werden.

Mit gesättigter Lösung von Kaliumbisulfit erstarrt es zu farblosen Krystallblättchen der schon erwähnten Verbindung.

CASSIAÖL.

Dieser Name wird dem ätherischen Öle des chinesischen Zimmts, der sogenannten Zimmtcassia, beigelegt. Es stimmt in chemischer und physicalischer Hinsicht im wesentlichen mit dem Öle des Ceilonzimmts überein, besitzt jedoch bisweilen ein höheres specifisches Gewicht, bis 1,066, und schwaches Drehungsvermögen nach rechts. Der Geruch des chinesischen Zimmtöles, welches in beträchtlichen Mengen aus China ausgeführt wird, ist jedoch viel weniger fein als der des ceilonischen.

Geschichte. Wie bei Nelkenöl erwähnt, beobachtete schon VALERIUS CORDUS, dass auch das Zimmtöl in Wasser sinke, es wurde in der Mitte des XVI. Jahrhunderts in deutschen Apotheken gehalten. TROMMSDORFF nahm 1780 die Bildung von Zimmtsäure in Zimmtwasser wahr, welche später auch von andern im Zimmtöle selbst auskrystallisirt gefunden wurde. DUMAS & PÉLIGOT bewiesen 1834 die Eigenartigkeit der Zimmtsäure.

§ 126. THYMIANÖL. — OLEUM THYMI.

Das Thymiankraut, *Thymus vulgaris* L, gibt bei der Destillation gegen 1 pC ätherischen Öles von braunrother Farbe,

Digitized by Google

welches bei der Rectification farblos erhalten wird, so dass z. B. aus Nimes rothes und weisses Thymianöl in den Handel gelangt. Afrikanisches Thymianöl oder *Zahateröl*, heisst das aus Algerien ausgeführte Öl des *Origanum compactum* BENTHAM; (Zahar oder Satar ist der arabische Name mehrerer aromatischer Labiaten) es enthält kein Thymol.

Im wesentlichen ist das Thymianöl ein Gemenge eines schwach links drehenden Kohlenwasserstoffes $C^{10}H^{16}$ *(Thymen)*, der bei 165° siedet, mit *Cymen* (§ 112) und Thymol. Letzteres beträgt bisweilen die Hälfte des rohen Öles, meist aber weit weniger und fehlt häufig in dem käuflichen Thymianöl. Im ersteren Falle krystallisirt das Thymol mitunter in der Kälte heraus und lässt sich gewinnen, indem man bei 175° bis 200° das Thymen abdestillirt und den Rückstand nach dem Erkalten auf 60° — 80° mit beinahe gleich viel warmer Natronlauge von $1{,}330$ spec. Gew. wiederholt durchschüttelt, die Mischung nach einigen Stunden mit ihrem gleichen Volum heissem Wasser verdünnt, das aufschwimmende Thymen und Cymol beseitigt und das Thymol durch Salzsäure aus der Natriumverbindung frei macht. In flüssigem Zustande leichter als Wasser, erhebt es sich als Ölschicht, welche entweder ohne weiteres beim Stehen krystallisirt oder doch, wenn man einen Thymolkrystall hineinwirft.

Das abgehobene Gemenge von Thymen und Cymen soll bei längerer Aufbewahrung an der Luft im Stande sein, neue Mengen von Thymol an Aetzlauge abzugeben. — Schüttelt man rohes Thymianöl mit allmälich zuzusetzender concentrirter Schwefelsäure, so nimmt diese das Thymol auf; nach Verdünnung mit Wasser bildet sich eine untere farblose Schicht von Thymolschwefelsäure, auf welcher das nicht angegriffene stark gefärbte Öl schwimmt. Bei vorsichtigem Eindampfen der erstern erhält man Krystalle der Sulfonsäure.

Leichter als aus dem Thymianöl lässt sich Thymol abscheiden aus dem in Centralindien in einiger Menge destillirten Öle der Früchtchen von *Ammi copticum* L (Synonyme: Ptychotis Ajowan DeC und Ptychotis coptica DeC, Carum Ajowan BENTHAM et HOOKER; Familie der Umbelliferen). Das Thymol kann zum Theil schon nach der Destillation des Öles mit Wasser abgeschöpft werden, da die Krystalle durch anhängende Luft auf Wasser schwimmend erhalten werden oder schiesst an, wenn das Öl kühl gestellt wird. Unter dem Namen Ajwain-ka-phul, d. h. Blumen der Ajava-Samen, wie die Früchtchen des Ammi dort heissen, ist das so gewonnene Thymol in Indien als äusserliches Heilmittel längst allgemein bekannt.

Digitized by Google

Ausserdem ist das Stearopten des Öles der nordamericanischen Labiate *Monarda punctata L.* als Thymol erkannt worden. Das Öl von *Thymus Serpyllum L.* (Quendel) gibt an Aetzlauge ebenfalls ein Phenol ab, welches in verdünntem Weingeist durch Eisenchlorid gelblich grün gefärbt wird und mit Schwefelsäure eine Sulfonsäure liefert, deren Kaliumsalz nicht krystallisirt. Hiernach scheint dieses Phenol von Thymol verschieden zu sein.

Das Thymol bildet grosse Krystalle des hexagonalen Systems von 1,028 sp. G., welche bei 44° zu schmelzen beginnen, doch in grössern Mengen sich erst bei 49° bis 51° verflüssigen; geschmolzenes Thymol ist leichter als Wasser. Bei der Temperatur des Wasserbades verdampft es rasch, siedet jedoch erst bei 230°. Wie viele derartige Substanzen, bleibt geschmolzenes Thymol oft sehr lange, selbst in der Kälte flüssig. Es riecht und schmeckt sehr aromatisch, doch nicht scharf, löst sich leicht in Alcohol, Aether, Chloroform, Essigsäure, Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff. 900 Th. Wasser vermögen bei Siedhitze 1 Th. Thymol zu lösen; in der Kälte krystallisirt es zum Theil heraus, so dass in 1200 Wasser kaum noch 1 Th. gelöst bleibt, aber demselben einen sehr aromatischen Geschmack verleiht. Heisses Glycerin löst viel Thymol auf.

Die alcoholische Lösung des Thymols färbt sich nicht mit Eisenchloridlösung, ist neutral und ohne Rotationsvermögen. Mässig concentrirte Aetzlauge löst das Thymol bei gelinder Erwärmung auf; aus concentrirter Lauge erhebt sich eine Verbindung des Thymols mit dem Alkali als ölige Schicht. Auch das Ammoniak vermag etwas Thymol aufzunehmen.

Zum Cymen $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\C^3H^7\end{cases}$ (Methylpropylbenzol) steht das Thymol $C^6H^3\begin{cases}OH\\CH^3\\C^3H^7\end{cases}$ in derselben Beziehung wie das Phenol zum Benzol; das Thymol ist das Phenol des Cymens. Diese theoretische Beziehung hat Veranlassung gegeben, das Thymol *(„acide thymique")* als Antisepticum zu ähnlichen Verwendungen vorzuschlagen, zu denen das Phenol dient. Doch steht denselben der hohe Preis des Thymols entgegen. Fügt man allmählich zu geschmolzenem Thymol gleich viel concentrirte Schwefelsäure und erhält das Gemisch während einer Stunde auf 60°, so erstarrt es zu einer krystallinischen Masse von *Thymolsulfonsäure*, welche rein erhalten wird, indem man sie im doppelten Volum warmem Wasser auflöst, dem nicht angegriffenen Thymol in der Kälte Zeit gibt, zu krystallisiren, die

Digitized by Google

untere wässerige Flüssigkeit abgiesst und auf die Hälfte eindampft, worauf luftbeständige Krystalle einer der verschiedenen theoretisch möglichen Thymolsulfonsäuren $C^6H^2\begin{cases}SO^3H\\OH\\CH^3\\C^3H^7\end{cases} + OH^2$ anschiessen. Von den letzten Spuren anhängender Schwefelsäure kann man sie reinigen, wenn man sie an Blei bindet und das in heissem Wasser lösliche Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die wässerige Lösung der Thymolsulfonsäure färbt sich mit Eisenchlorid lila, weit schöner ist dieses der Fall bei den Auflösungen ihrer Salze.

Andere Sulfonsäuren des Thymols entstehen, wenn man die Verbindung SO^3HCl (Sulfuryloxychlorid, erhalten durch Zusammenbringen von wasserfreiem HCl mit SO^3) auf Thymol einwirken lässt.

Werden Krystalle der zuerst genannten Thymolsulfonsäure in 7 Th. Wasser gelöst und mit Schwefelsäure und überschüssigem Braunstein destillirt, so erhält man eine gelbe Krystallmasse von *Thymochinon* $C^6H^2\begin{cases}O^2\\CH^3\\C^3H^7,\end{cases}$ welches durch Rectification gereinigt, bei 45,5° schmilzt und bei 200° unzersetzt destillirt, sich aber am Lichte allmählich in eine weisse porzellanartige Masse verwandelt. Das Thymochinon ist isomer mit Eugenol, durch schwefelige Säure geht es in *Thymohydrochinon* $C^6H^2\begin{cases}(OH)^2\\CH^3\\C^3H^7\end{cases}$ über, welches aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden kann. Der Dimethyläther desselben, $C^6H^2\begin{cases}OCH^3\\OCH^3\\CH^3\\C^3H^7,\end{cases}$ ist ein Hauptbestandtheil des Öles der Wurzeln von Arnica montana.

Durch Erhitzen des Thymols mit Schwefelphosphor P^2S^5 geht es in Cymen und *Thiothymol* $C^6H^3\begin{cases}SH\\CH^3\\C^3H^7\end{cases}$ über. Letzteres ist eine durchaus nicht unangenehm riechende, bei 230° siedende Flüssigkeit.

Wenn Thymolnatrium in trockenem Kohlensäuregas erhitzt wird, wie bei Salicylsäure (§ 108) angegeben, so entsteht *Thy-*

Digitized by Google

motinsäure $C^{11}H^{14}O^3 = C^6H^2\begin{cases}CH^3\\C^3H^7\\OH\\COOH.\end{cases}$ Sie ist wenig löslich in Wasser, schmilzt bei 120° und sublimirt unverändert. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid allmählich schön blau, das Ammoniumsalz färbt sich sogleich.

Durch Phosphorsäureanhydrid wird das Thymol in Propylen C^3H^6 und in Kresol zerlegt.

Geschichte. Das Thymol aus Thymianöl ist schon 1735 von CASPAR NEUMANN als Camphora Thymi beschrieben worden. 1796 wurde es von dem Apotheker BRUNN zu Güstrow im Öle der Monarda didyma L. bemerkt. ARPPE untersuchte 1846 das Thymol der Monarda punctata, DOVERI 1847 dasjenige des Thymianöles; den Namen Thymol erhielt es 1853 von LALLEMAND, welcher das letztgenannte Öl genauer erforschte. STENHOUSE wurde 1855, durch STOCKS, mit dem Thymol des Ajowanöles bekannt; GERHARDT behauptete um diese Zeit die Identität des Stearoptens aus Monarda mit LALLEMAND's Thymol und H. MÜLLER bewies 1869 die Uebereinstimmung des 1855 von STENHOUSE und 1856 von HAINES studirten Ajowan-Stearoptens mit dem Thymol.

§ 126. KÜMMELÖL. — OLEUM CARVI.

Der Kümmel liefert 3 bis 7 pC dieses Öles, und zwar pflegen die im Norden gewachsenen Früchte reichhaltiger zu sein, als die im Süden. In Leipzig und seiner Umgebung werden jährlich über 30 000 kg Kümmelöl destillirt.

Es besteht aus ungefähr 30 pC *Carven* $C^{10}H^{16}$ und 65 bis 70 pC *Carvol* $C^{10}H^{14}O$. Das Carven riecht schwächer und in vollkommen reinem Zustande, der sich nur schwer erreichen lässt, wohl gar nicht mehr nach Kümmel. Es besitzt bei 15° ein sp. G. von 0,8621, siedet bei 173° und vereinigt sich mit trockenem Chlorwasserstoffe zu Krystallen $C^{10}H^{16} + 2\,HCl$, welche bei 50,5° schmelzen.

Das Carven lenkt in einer Säule von nur 25 mm Länge die Polarisationsebene um 26,8° nach rechts ab; es ist eine der am stärksten drehenden Flüssigkeiten. Ueber Natrium rectificirt riecht es weit angenehmer als das rohe Öl. Nachdem das Carven abdestillirt ist, geht das erst bei 224° kochende, mehr nach Kümmel riechende Carvol über und wird durch wiederholte Rectification vollends von Carven befreit. Unter

Digitized by Google

den oben erwähnten Umständen dreht das Carvol nur um 15,6° nach rechts; es besitzt bei 20° ein sp. G. von 0,953. Wenn auch das Carvol aus dem rohen Kümmelöle abdestillirt ist, geht in geringer Menge ein grünlich gefärbtes Öl über, zuletzt ein bräunliches, welches einen phenolartigen Körper enthält, insofern es durch weingeistiges Eisenchlorid tief violett gefärbt und zum Theil von Aetzlauge aufgenommen wird. Verdünnt man diese alkalische Lösung mit Wasser und übersättigt sie mit Säure, so scheidet sich ein nicht mehr nach Kümmel, sondern mehr nach Phenol riechendes Öl ab.

Werden 8 Th. Carvol, oder auch nur durch Rectification von dem grössten Theile des Carvens befreites Kümmelöl mit 2 Th. Weingeist verdünnt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so erstarrt das Gemenge auf Zusatz von 1 Th. concentrirten Ammoniaks grösstentheils zu Krystallnadeln von der Zusammensetzung $(C^{10}H^{14}O)^2SH^2$ oder $C^{20}H^{30}O^2S$, welche nach dem Abwaschen und Umkrystallisiren aus Chloroform zuletzt als geruchlose, monoklinische, bis 3 cm lange Prismen erhalten werden können, die bei 215° zu schmelzen beginnen. Sie sind in Aether, Alcohol und Schwefelkohlenstoff wenig löslich. Oft ist nach dem Zusatze des Ammoniaks nochmaliges Einleiten von Schwefelwasserstoff erforderlich, um die Krystalle zu erhalten; gewöhnlich aber lassen sie sich selbst aus rohem Kümmelöl sofort darstellen. Von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird das Schwefelwasserstoff-Carvol mit gelber Farbe gelöst und selbst beim Erwärmen nur langsam angegriffen. Die weingeistige Lösung wird weder durch weingeistige Bleizuckerlösung noch durch Sublimatlösung gefällt. Von alcoholischer Natronlauge werden die Krystalle des Schwefelwasserstoff-Carvols sofort zerlegt, indem Schwefelnatrium und Carvol entstehen; letzteres lässt sich durch Wasser abscheiden. Von andern ätherischen Ölen sind, mit Ausnahme des Krauseminzöles und Dillöles, Schwefelwasserstoffverbindungen nicht darstellbar; auch das mit Carvol isomere Thymol gibt keine solche.

Wird Schwefelwasserstoff-Carvol mit Weingeist zerrieben und längere Zeit einem Strome von Schwefelwasserstoff ausgesetzt, so verwandelt es sich besonders bei Gegenwart von Ammoniak in eine ölige Masse, welche sich nach dem Abdampfen in kochendem Weingeist und im Wasser unlöslich zeigt; sie ist in der Kälte glasartig, schwach gelblich, schmilzt bei 78° und besitzt anfangs einen angenehm gewürzhaften, nicht an Kümmel erinnernden Geruch, obwohl sie, nach der ihr zukommenden Formel: $(C^{10}H^{14}S)^2SH^2$ oder $C^{20}H^{30}S^3$, nicht weniger als 26 pC Schwefel enthält. Dieses Schwefelwasserstoff-

Digitized by Google

Schwefelcarvol ist nach vollständigem Auskochen mit Weingeist geruchlos und löslich in Benzin und Schwefelkohlenstoff, nicht in Eisessig; aus der Chloroformlösung wird es durch Weingeist gefällt und von Salpetersäure sehr heftig angegriffen.

Wird das Carvol mit etwas Wasserdampf über erhitzten Zinkstaub getrieben, das Destillat entwässert und über Natrium rectificirt, so wird es in $C^{10}H^{16}$ und $C^{10}H^{14}$ (Cymen) verwandelt.

Bei wiederholter Destillation über glasiger Phosphorsäure oder gepulvertem Aetzkali oder Aetznatron erleidet das Carvol ohne Aenderung der Zusammensetzung eine Umlagerung. Dieses so erhaltene *Carvacrol*, auch Cymophenol, Oxycymen, Oxycymol, Camphokreosot genannt, siedet bei 236°, ist sehr stark lichtbrechend, dickflüssig, schwebt anfangs in Wasser, erst allmählich sich an dessen Oberfläche erhebend. Mit Carvacrol getränkte Korkstöpsel knirschen beim Drehen in dem Halse der Flasche nicht wie es bei Carvol der Fall ist. Das Carvacrol riecht und schmeckt sehr scharf, doch nicht anhaltend kreosotartig. Im Gegensatze zu Carvol ist es ausser Stande, sich mit Schwefelwasserstoff zu verbinden und die Polarisationsebene abzulenken. Ferner wird das Carvacrol in weingeistiger Lösung in der Kälte durch Eisenchlorid dauernd grün gefärbt. Es ist leicht in Aetzlauge löslich.

Carvacrol entsteht auch beim Schmelzen von cymensulfonsaurem Kalium mit Aetzkali, durch Einwirkung von Jod auf Campher (§ 134) oder auf das Öl der *Thuja occidentalis*; vermuthlich lässt es sich aus noch andern Ölen eben so gewinnen.

Aus der Behandlung von Carvacrol mit Natrium und Kohlensäure geht die mit der Thymotinsäure (p. 343) isomere *Carvacrotinsäure* hervor, welche bei 134° schmilzt und sich zu Eisenchlorid gleich verhält wie die Thymotinsäure.

Das Oxycymen (Carvacrol) liefert Sulfonsäuren, welche mit Kaliumbichromat oder Braunstein und verdünnter Schwefelsäure Thymochinon, identisch mit dem aus Thymol (§ 125) dargestellten, geben.

Aus Carvacrol lässt sich vermittelst Phosphorsäure-Anhydrid Propylengas C^3H^6 gewinnen, mit P^2S^3 sowohl als mit P^2S^5 Thiocymol und Cymen. Das Carvol gibt mit P^2S^3 hauptsächlich Cymen, mit P^2S^5 mehr nur Thiocymol $C^{10}H^{13}SH$.

Als Kümmelspreuöl, *Oleum carvi e paleis*, bezeichnet man ein gegen Ende der Destillation unter Zusatz von Terpenthinöl dargestelltes Öl.

Dass Carvol auch in dem Öele der Curcumaknolle vorkomme, hat sich nicht bestätigt, wohl aber enthält das stark

Digitized by Google

rechts drehende Öl der Dillfrüchte *(Anethum græveolens L.)* ungefähr 30 pC Carvol und vielleicht noch reicher daran ist das Krauseminzöl.

Vom Kümmelöl ganz verschieden ist dagegen das Öl des römischen Kümmels, *Cuminum Cyminum L.*, aus welchem zuerst das *Cymol* $C^{10}H^{14}$ und das Cumin-Aldehyd *(Cuminol)* $C^6H^4\begin{cases}COH\\C^3H^7\end{cases}$ abgeschieden wurden. Wird letzteres mit weingeistigem Kali eine Stunde lang gekocht, so geht es zum Theil in *Cuminalcohol* $C^6H^4\begin{cases}CH^2OH\\C^3H^7\end{cases}$ über, welcher mit Carvol isomer ist.

Prüfung. Das Kümmelöl ist namentlich in Betreff des Siedepunctes zu untersuchen; mitunter wird der Kümmel einer kurzen Destillation unterworfen, wieder getrocknet und in den Handel gebracht. Das in dieser Weise erhaltene Destillat besteht nothwendig fast ausschliesslich aus dem niedriger siedenden Carven, während der grösste Theil des Carvols in der Kümmelfrucht zurückbleibt. Diesem letztern Antheile des Öles kommt aber der eigenthümliche Kümmelgeruch vorzugsweise zu.

§ 125. KRAUSEMINZÖL. — OLEUM MENTHAE CRISPAE.

Die verschiedenen durch die Cultur krausblätterig gewordenen Formen der Minzen enthalten, wie es scheint, immer dasselbe Öl, welches sich durch eigenthümlichen krautigen Geruch und Geschmack und chemisches Verhalten sehr vom Pfefferminzöle unterscheidet. Die Krauseminzen geben getrocknet ungefähr 1 pC Öl, welches aber nirgends in grösserem Massstabe dargestellt wird.

Die Farbe des Krauseminzöles pflegt etwas mehr grünlich oder bräunlich zu sein, als die des Pfefferminzöles. Ersteres enthält ungefähr 30 pC eines Öles, welches wohl, trotz der grossen Verschiedenheit im Geruche, mit dem Carvol übereinstimmt; wenigstens liefert das Krauseminzöl eben so gut die bei dem Kümmelöle erwähnte krystallisirende Schwefelwasserstoffverbindung in sehr reichlicher Menge und die davon abgegossene Mutterlauge gibt bei fernerem Durchleiten von Schwefelwasserstoff den amorphen Körper $C^{20}H^{30}S^3$. Durch Salpetersäure oder gesättigte Lösung von Natriumbisulfit nimmt das Krauseminzöl weder die Fluorescenz noch jene Färbungen an, welche diese Reagentien im Pfefferminzöle hervorrufen; das letztere geht dagegen keine Verbindung mit Schwefelwasserstoff

Digitized by Google

ein. Mit Schwefelkohlenstoff mischt sich das Krauseminzöl nicht klar; wird einem solchen Gemisch etwas concentrirte Schwefelsäure zugetropft, so wird das Öl schön gelb, dann rothgelb und endlich roth.

Das Krauseminzöl dreht die Polarisationsebene stark links; wird aus demselben vermittelst Schwefelwasserstoff das Carvol abgeschieden, so zeigt sich die von den Krystallen $C^{20} H^{30} O^2 S$ abgegossene Flüssigkeit nach dem Verjagen des Weingeistes schwächer links drehend als das rohe Öl. Daraus folgt schon, dass das Carvol dieses Öles die Polarisationsebene nach links drehen muss. Diese Thatsache lässt sich erweisen, indem vermittelst weingeistigen Kalis jene Krystalle leicht zersetzt werden und reines Carvol liefern, welches nun, *im Gegensatze zum Kümmelcarvol*, links dreht.

Die in America und England unter dem Namen Spearmint angebaute *Mentha viridis L.*, wahrscheinlich eine Abart von Mentha silvestris L., liefert ein mit dem deutschen Krauseminzöle übereinstimmendes Öl.

Mentha rotundifolia L. enthält ein Öl, das völlig den Geruch der Krauseminze besitzt, sehr stark links dreht, aber unfähig ist, sich mit Schwefelwasserstoff zu vereinigen. Eben so wenig liefert das Öl der Mentha aquatica L. eine krystallisirte Schwefelwasserstoff-Verbindung.

Geschichte. In der älteren Pharmacie hiess das Krauseminzöl gewöhnlich Balsamum Menthae.

§ 128. PFEFFERMINZÖL. — OLEUM MENTHAE PIPERITAE.

Das getrocknete Pfefferminzkraut gibt $^1/_4$ bis $1^1/_4$ pC Öl, das in Geruch und Geschmack sehr grosse Schwankungen darbietet, die ohne Zweifel besonders bedingt sind durch die Art der Pflanze, welche in verschiedenen Culturformen gezogen wird, und durch die grössere oder geringere Sorgfalt bei der Auswahl des zur Destillation benutzten Materials. Durch Beimischung der Stengel und beschädigten Blätter z. B. wird die Feinheit des Öles beeinträchtigt. Mit diesen Unterschieden, welchen der so sehr ungleiche Handelswerth der Pfefferminzsorten entspricht, gehen auch chemische und physicalische Verschiedenheiten Hand in Hand, über welche genauere Kenntniss noch fehlt. So z. B. drehen die Pfefferminzsorten die Polarisationsebene nach links, aber in sehr verschiedenem Betrage.

Das Pfefferminzöl wird im grössten Masstabe in Nottawa, St. Joseph County, im südwestlichen Michigan und in Lyons,

Digitized by Google

Wayne County, im Staate New-York, destillirt. Vier Fünftel des alljährlich destillirten Pfefferminzöles, welches im ganzen auf reichlich 50 000 kg zu schätzen ist, dürften aus diesen Bezirken stammen. 1870 brachte das Haus H. G. HOTCHKISS in Lyons allein über 25 000 kg auf den Markt. Geringere Mengen Pfefferminzöl werden auch in Ohio, in Frankreich, Deutschland, sowie in China gewonnen.

Das Öl ist schwach gelblich oder farblos, mit gleich viel Weingeist klar mischbar, aber mit Schwefelkohlenstoff trübe Lösungen gebend.

Der sehr eigenthümliche Geruch und Geschmack dieses Öles zeichnen dasselbe in sehr hohem Grade aus; kein anderes Öl erregt auf der Zunge dasselbe Kältegefühl. Es besteht aus einem flüssigen, nicht genauer untersuchten Antheile, welcher bei 190° zu sieden beginnt und dem krystallisirbaren *Menthol* oder *Menthacampher* $C^{10}H^{19}OH$, dessen Krystalle sich hier und da in der Kälte aus dem rohen Öle oder besser aus seinem höher siedenden Antheile ausscheiden.

Menthol ist reichlich enthalten in dem Öle einer ostasiatischen Mentha, vermuthlich einer Varietät der *Mentha arvensis* L., welche namentlich in Canton, wie es scheint auch in Japan, destillirt wird. Dieses *chinesische Pfefferminzöl* ist oftmals nahezu reines Menthol in trockenen oder von nur wenig flüssigem Öle durchtränkten Krystallen. Letzteres riecht mehr nach Krauseminze, während das reine Menthol feinen Pfefferminzgeruch besitzt. Doch zeigt das chinesische Menthol gewöhnlich einen bittern Nachgeschmack; die feste Sorte ist schon mit Magnesiumsulfat, die flüssige mit Alcohol verfälscht vorgekommen.

Die Krystalle des Menthols gehören dem hexagonalen System an, sind optisch unwirksam, drehen jedoch in weingeistiger Lösung die Polarisationsebene nach links. Das Menthol schmilzt bei 42° und kocht bei 212°; es verhält sich wie ein Isoalcohol oder Pseudoalcohol, indem es mit Chlor, Brom und Jod die Verbindungen $C^{10}H^{19}Cl$, $C^{10}H^{19}J$ und $C^{10}H^{19}Br$, mit den Sauerstoffsäuren Ester liefert, z. B. den Essigmenthylester: $C^{10}H^{19}C^2H^3O^2$. Durch Oxydation entsteht aus dem Menthol nicht einfach eine entsprechende Säure $C^{10}H^{18}O^2$, die überhaupt noch unbekannt ist, sondern harzartige Producte.

Mit Phosphorsäureanhydrid oder Chlorzink destillirt, gibt es linksdrehendes *Menthen* $C^{10}H^{18}$, bei 163° siedend, von besonderem, nicht an Minze erinnerndem Geruche. Dasselbe lässt sich mit Brom zu $C^{10}H^{18}Br^2$ und $C^{10}H^{18}Br^4$ verbinden; beim Erhitzen zerfällt das erstere Bromür in $C^{10}H^{16}$ und 2 HBr, das zweite in Cymol $C^{10}H^{14}$ und 4 HBr.

Digitized by Google

Der flüssige Antheil des Pfefferminzöles, vermuthlich der Formel $C^{10}H^{18}O$ entsprechend, wird durch sehr geringe Mengen von Salpetersäure, z. B. beim Schütteln eines Tropfens Säure von $1_{,12}$ sp. G. mit 70 Tropfen des rohen Öles, in der Kälte bräunlich, dann allmählich grün und zuletzt prachtvoll grünblau oder blau, mit kupferrothem Schimmer im auffallenden Lichte. In der Wärme treten diese Veränderungen rascher aber weniger schön ein. In der Kälte gefärbtes Öl verliert die Farbe oft erst nach Wochen und behält sie besonders nach der Verdünnung mit Alcohol oder Aether sehr lange. Das angemessen verdünnte, durch Säure gefärbte Öl zeigt, mittelst des Spectroscopes geprüft, breite Absorptionsbänder im rothen und gelbrothen Theile des Spectrums. Auch das Öl der *Mentha aquatica* färbt sich mit Salpetersäure langsam, aber sehr stark grün, doch gänzlich verschieden von Pfefferminzöl.

Viele andere Flüssigkeiten, ausser Salpetersäure, bewirken ähnliche oder mehr rothe Färbungen des Pfefferminzöles, z. B. Schwefelsäure und andere Säuren, Brom, Chloral, Chloralhydrat, besonders bei Salzsäuregehalt, gesättigte Lösung von Natriumbisulfit, aber kein anderes Öl zeigt gleiches Verhalten. Bei verschiedenen Pfefferminzölsorten gehen diese Färbungen und Fluorescenzerscheinungen ziemlich weit auseinander, so dass es wohl möglich ist, durch dieselben eine Sorte von der andern zu unterscheiden, nicht aber die Reinheit des Öles festzustellen, denn das Auftreten der Fluorescenz wird z. B. selbst durch starken Zusatz von Terpenthinöl nicht verhindert. Der krystallisirbare Antheil des Pfefferminzöles, das Menthol, wird durch die angeführten Flüssigkeiten zunächst nicht verändert, auch längere Zeit aufbewahrtes, dickflüssig gewordenes Pfefferminzöl wird durch die genannten Reagentien nicht mehr gefärbt.

Prüfung. Die brauchbarsten Anhaltspuncte für die Beurtheilung des Öles beruhen auf der Vergleichung des Geruches und Geschmackes.

Geschichte. Die Pfefferminze wurde 1696 in England aufgefunden und in Deutschland nicht vor 1780 bekannt, so dass erst seit dieser Zeit von dem Öle die Rede sein kann.

§ 129. CAJUPUTÖL. — OLEUM CAJUPUTI.

Die Blätter der *Melaleuca Leucadendron* L, namentlich der früher als besondere Art, Melaleuca minor SMITH, unterschiedenen Varietät des Baumes, werden auf Celebes und auf der kleinen Insel Buru oder Buro, in der Gruppe der Molukken,

Digitized by Google

auch wohl auf den Philippinen, in einfachster Weise destillirt, um das ätherische Öl zu gewinnen, welches nach dem dortigen Namen des Baumes: Kaju puti (weises Holz) Cajuputöl heisst.

Es ist sehr dünnflüssig, von 0,916 bis 0,926 spec. Gew. bei 20°, von schön hellgrüner Farbe, aromatischem bitterlichem Geschmacke, der auch an Campher erinnert, mit dessen Geruch derjenige des Cajuputöles nahezu übereinstimmt. Es dreht die Polarisationsebene nach links. Die grüne Farbe rührt von einer nur wenige Tausendstel betragenden Menge Kupfer her, welche das Öl bei der Destillation oder Aufbewahrung in kupfernen Gefässen aufnimmt. Es beträgt so wenig, dass sehr verdünnte Salzsäure, welche man mit dem Öle schüttelt, demselben das Kupfer entzieht, ohne selbst gefärbt zu werden, wie ja häufig organische Kupferverbindungen lebhafter gefärbt sind als anorganische. In einer Platinschale, in welcher nachher die kupferhaltige Salzsäure mit Zink in Berührung gebracht wird, schlägt sich ein schwarzer Flecken nieder, der schon beim Reiben Kupferfarbe annimmt. Befeuchtet man den Flecken mit etwas Bromwasser, so verschwindet er und wird nach völligem Austrocknen auf dem Wasserbade wieder als schwarzes Kupferbromid sichtbar; eine Spur concentrirter Schwefelsäure, die man dazu fliessen lässt, wirkt zunächst nicht auflösend.

Rascher lässt sich das Kupfer in dem Öle nachweisen, wenn man einen Papierstreifen mit einer Lösung von 1 Th. Kaliumsulfocyanat (Rhodankalium) in 100 Th. Wasser tränkt, nach dem Eintrocknen mit frischer Guaiakholztinctur befeuchtet, wieder trocknet und nun den Streifen mit dem Öle bestreicht. Die Gegenwart des Kupfers verräth sich durch tief blaue Färbung des Papieres.

Es ist wahrscheinlich deshalb Gebrauch geworden, das Cajuputöl grün gefärbt in den Handel zu bringen, weil Oele anderer dem Cajuputbaume verwandter Myrtaceen eine grüne, nicht von Kupfer herrührende Farbe besitzen; selbst das Cajuputöl soll ausnahmsweise seine Farbe nicht dem Kupfer verdanken.

Für die pharmaceutische Verwendung ist das Oel nach Vorschrift einiger Pharmacopöen durch Rectification zu entfärben.

Das Cajuputöl mischt sich nicht klar mit Schwefelkohlenstoff. In der bei Terpenthinöl p. 320 angegebenen Weise auf Salpetersäure (oder auch Schwefelsäure) und Weingeist geschichtet, liefert dasselbe langsamer als das Terpenthinöl Krystalle von Terpinhydrat.

Mit $^1/_3$ Volum Alcohol verdünntes Cajuputöl gibt beim Sättigen mit trockenem Chlorwasserstoff Krystalle der Verbin-

Digitized by Google

dung $C^{10}H^{16}(HCl)^2$, welche für sich oder mit Kalilauge destillirt das flüssige Chlorhydrat $C^{10}H^{16}HCl$ liefern; Salpetersäure und Chlorwasserstoff führen dasselbe in die krystallisirbare Verbindung $C^{10}H^{16}Cl^2$ über.

Brom wirkt ziemlich heftig auf das Cajuputöl ein, färbt es prachtvoll grün und verdickt es. Nach längerer Zeit wird die Mischung körnig und gibt an Weingeist die in farblosen Krystallen anschiessende Verbindung $C^{10}H^{16}Br^4$ ab.

Erwärmt man 5 Th. Cajuputöl auf 50° und trägt 1 Th. Jod allmählich ein, so dass die Temperatur nicht viel höher steigt, so erhält man bald einen Krystallbrei, von welchem das flüssig gebliebene Öl abgegossen wird. Die grünen Krystalle trocknet man rasch auf einer Thonplatte und löst sie in wenig warmem Eisessig, worauf beim Erkalten metallglänzende Blättchen $(C^{10}H^{16}HJ)^2OH^2$ anschiessen, welche sich jedoch nicht einmal in der Mutterlauge selbst aufbewahren lassen. Giesst man Cajuputöl nach und nach zu Schwefelkohlenstoff, welcher Phosphor und Jod in Auflösung enthält, so scheidet sich rother Phosphor ab und die dunkle Flüssigkeit gibt nach wochenlangem Stehen dunkelgrüne metallglänzende Flitter der ebenfalls wenig beständigen Jodverbindung $C^{10}H^{16}HJ$, die in Alcohol und Aether löslich und selbst durch kochende Aetzlauge nicht zersetzbar sind; in warmem Eisessig lösen sie sich reichlich und schiessen beim Erkalten in prachtvollen grossen Prismen an. Eben so eigenthümlich verhält sich das Cajuputöl zu Brom; benetzt man die Wände eines Reagirrohres mit wenig Oel und lässt Bromdampf zutreten, so bildet sich sogleich eine Bromverbindung in den schönsten Krystallen, welche aber sehr rasch wieder verschwinden und eine dunkelgrüne Flüssigkeit liefern. Wird diese nach und nach vollständig mit Bromdampf gesättigt und monatelang hingestellt, so krystallisiren schwarzgrüne den obigen Jodverbindungen ähnliche Blättchen heraus.

Obwohl diese Derivate des Cajuputöles sich auf $C^{10}H^{16}$ beziehen, besteht doch der grösste Theil derselben aus *Cajuputol* $C^{10}H^{18}O$, einer bei 174° siedenden, links drehenden Flüssigkeit, welche sich leicht mit Brom zu $C^{10}H^{18}OBr^2$ verbindet. Das Bromcajuputol, mit Wasser erhitzt, liefert leicht Cymen:

$$C^{10}H^{18}OBr^2 = OH^2 \cdot 2HBr \cdot C^{10}H^{14}$$

Auch entsteht letzteres bei der Einwirkung von P^2S^5 auf Cajuputol. Mit Phosphorsäureanhydrid wiederholt destillirt verwandelt sich das Cajuputol allmählich in *Cajuputen* $C^{10}H^{16}$, das nach Hyacinthen riecht und bei 165° siedet. Schliesslich

Digitized by Google

entstehen polymere höher siedende dickliche und fluorescirende Oele, *Isocajuputen* und *Paracajuputen*.

Ueber Natrium kann das Cajuputol unverändert rectificirt werden.

Mit dem Cajuputöle stimmen sehr nahe überein die Oele mehrerer australischer *Eucalyptus*-Arten, z. B. E. ericifolia SMITH, E. linariifolia SM., E. oleosa F. MÜLLER, doch sind sie rechtsdrehend. Das abweichend riechende Oel des E. globulus enthält auch Cymen.

Geschichte. In Indien vermuthlich seit langem in Anwendung, wurde das Cajuputöl 1702 zuerst durch RUMPHIUS in Europa bekannt und gelangte seit 1717 in norddeutsche Apotheken.

§ 130. CALMUSÖL. — OLEUM CALAMI.

Aus den getrockneten Wurzelstöcken des Calmus gewinnt man bis $2^3/_5$ pC meist ziemlich dunkel bräunliches Oel, welches die Polarisationsebene stark rechts dreht und sich klar mit Weingeist, nicht aber mit Schwefelkohlenstoff mischt. Durch weingeistiges Eisenchlorid wird es etwas dunkler gefärbt.

Bei der Rectification erhält man zwischen 158° und 170° einen Kohlenwasserstoff, welche über Natrium rectificirt die Zusammensetzung $C^{10}H^{16}$ zeigt und sich mit Chlorwasserstoff zu Krystallen vereinigt, die bei 63° schmelzen. Auch die höher, bis etwa 250° siedenden Antheile des Calmusöles sind von gleicher procentischer Zusammensetzung, fast geruchlos, unfähig sich mit Chlorwasserstoff zu verbinden, schwer löslich in Weingeist. Von 250° ab geht blau gefärbtes Oel über, welches durch Rectification über Natrium entfärbt wird.

§ 131.
LAVENDELÖL. — OLEUM LAVANDULAE.

Zur Destillation des feinsten Lavendelöles dienen die Blüthen der *Lavandula vera* DC (L. officinalis CHAIX), die blühenden Spitzen liefern ein weniger angenehm riechendes und die ganze Pflanze ein sehr geringes Öl; auch zeigen die zuerst übergehenden Antheile jeweilen den vorzüglichsten Wohlgeruch. Lavendelöl wird bei Avignon und Montpellier, auch in Piemont in einiger Menge von wild wachsenden Pflanzen destillirt; in England gewinnt man von cultivirtem Lavendel ein weitaus feineres Öl. Die Blüthen geben 1,5 pC. desselben.

Digitized by Google

Das Öl ist farblos oder schwach gelblich, klar mit Weingeist, trübe mit Schwefelkohlenstoff mischbar, links drehend. Es enthält einen bei 200° bis 210° siedenden Kohlenwasserstoff $C^{10}H^{16}$ und ein Stearopten, das mit dem gewöhnlichen Campher übereinzukommen scheint; aus spanischem Lavendelöle soll sich bisweilen die Hälfte seines Gewichtes an solchem Stearopten abscheiden. Da bei der Destillation des Lavendels auch Essigsäure und Baldriansäure übergehen, so kommen vermuthlich auch Ester derselben in dem Öle vor; wird dasselbe vor der Destillation neutralisirt, so geht doch wieder Essigsäure über.

Bei der Sättigung des Öles mit trockenem Chlorwasserstoff bildet sich keine krystallisirte Verbindung; das Öl färbt sich dunkel-rothbraun.

Das *Spiköl*, von *Lavandula Spica* DC, ist dem Lavendelöl sehr ähnlich, lenkt jedoch die Polarisationsebene nach rechts oder nur schwach nach links ab. Durch Oxydation liefert es einen Campher, welcher mit dem gewöhnlichen Campher übereinzustimmen scheint.

MACISÖL. — OLEUM MACIDIS.

Die Macis gibt 11—17 pC farbloses, schwach rechts drehendes Öl, das sich mit Weingeist und mit Schwefelkohlenstoff nicht klar mischt. Es besteht zum grössten Theile aus *Macen* $C^{10}H^{16}$, welches bei 160° siedet, sich mit Chlorwasserstoff zu Krystallen $C^{10}H^{16}HCl$ vereinigt, dagegen die dem Terpin entsprechende Verbindung nicht liefert.

Der in geringer Menge in dem Öle vorhandene sauerstoffhaltige Antheil ist nicht untersucht.

Das ätherische Öl der Muscatnuss dreht auch rechts und enthält ebenfalls einen Kohlenwasserstoff $C^{10}H^{16}$ *(Myristicen)*, welcher bei 165° siedet und mit Chlorwasserstoff keine Krystalle bildet; der andere Bestandtheil, *Myristicol* $C^{10}H^{14}O$, liefert trotz gleicher Zusammensetzung, wie das Carvol, doch keine Schwefelwasserstoffverbindung.

MAJORANÖL. — OLEUM MAJORANAE.

Getrocknetes Majorankraut gibt ungefähr 1 Procent rechtsdrehendes Öl von bräunlicher Farbe, das grösstentheils aus einem bei 163° siedenden Kohlenwasserstoffe besteht und bei

Digitized by Google

längerem Stehen in der Kälte ein Stearopten $C^{10}H^{16}O$ auskrystallisiren lässt, welches kein Drehungsvermögen besitzen soll. Das rohe Öl mischt sich nicht klar mit Schwefelkohlenstoff, wohl aber mit Weingeist.

Mit trockenem Chlorwasserstoff färbt sich das Majoranöl schön dunkel violett, ohne Krystalle zu liefern; mit Weingeist und Salpetersäure geschüttelt, nimmt es rothe Farbe an, ohne Terpin (§ 114) zu bilden. Wird zu einem Gemenge von Majoranöl mit 10 Th. Schwefelkohlenstoff ein wenig concentrirte Schwefelsäure getropft, so färbt es sich gelblich; mit gesättigter Lösung von Natriumbisulfit wird es schön gelb.

Das heute noch nicht genauer untersuchte Majoran-Stearopten ist schon 1686 von CRÜGER bemerkt worden.

§ 132. CAMPHER. — CAMPHORA.

Darstellung. Der gewöhnliche Campher, Japancampher oder Laurineencampher, entsteht im Campherbaume, *Cinnamomum Camphora* FR. NEES et EBERMAIER (Synonym: Camphora officinarum C. BAUHIN), vermuthlich durch Oxydation des darin den Campher begleitenden Oles $C^{10}H^{16}$. Zum Zwecke der Gewinnung des Camphers wird hauptsächlich die Wurzel, weniger die oberirdischen Theile des Baumes, klein geschnitten und auf der Insel Formosa auf den durchlöcherten Deckel eines mit Lehm beschlagenen Troges gebracht, der aus einem Campherbaume selbst gefertigt sein kann. In diesem erhält man Wasser im Sieden, so dass es die Holzschicht durchstreicht und den Campher mitreisst, welcher sich in die zehn grossen irdenen Töpfe sublimirt, womit das Holz bedeckt ist. Nachdem dieses Geschäft einige Tage betrieben worden, nimmt man den Campher heraus und presst ihn in Fässern oder grossen Bambusröhren, auf deren Grunde sich Wasser und Campheröl ansammelt. Von diesen befreit, doch oft etwas graulich, bräunlich und meist noch feucht, wird der Campher in Kisten ausgeführt, welche mit Bleiblech ausgelegt sind. Formosa (Thaiwan), der südöstlichen Küste Chinas gegenüber, liefert jährlich 600 000 bis gegen 1 Million kg Campher.

Nicht viel weniger wird in den japanischen Häfen Hiogo, Nagasaki, Osaka in Doppelröhren aus Bambuhalmen verschifft. Er wird besonders in der Provinz Tosa auf Sikok gewonnen, indem man eine hölzerne Tonne mit den Holzstückchen des Campherbaumes füllt, fest schliesst und Wasserdämpfe durch-

Digitized by Google

treibt, welche in einer eisernen Pfanne entwickelt werden, deren durchlöcherter Deckel den Boden der Tonne darstellt. Aus der letztern werden die Dämpfe durch ein Bamburohr in einen durch fliessendes Wasser gekühlten hölzernen Kasten geführt, wo sich der Campher und das Öl verdichten. Der japanische Campher, durch Abgiessen und Pressen vom Campheröle getrennt, bildet trockene, klare, oft röthliche Körner, welche meist reiner sind, als derjenige von Formosa.

Beide Sorten werden in Europa einer Reinigung unterworfen, da sie, von Feuchtigkeit abgesehen, 2 bis gegen 10 pC Gyps, Salz, Schwefel oder Holzsplitter enthalten. Der Rohcampher wird zu diesem Zwecke mit etwas Kohle, Sand, Eisenfeile oder Kalk gemischt, aus besondern flachen Kolben, welche in einem Sandbade stecken, der Sublimation unterworfen, wobei durch anfangs sehr rasche Erhitzung auf 120° bis 190° zuerst das Wasser ausgetrieben und nachher die gleichmässige dichte Anlagerung des Camphers an der obern Wölbung des nunmehr lose verstopften Kolbens dadurch erzielt werden muss, dass man die Temperatur während 24 Stunden auf 204° erhält.

Während des Erkaltens bringt man die Kolben durch Auflegen von kalten nassen Tüchern zum Springen und nimmt den Campherkuchen heraus. In Europa beschäftigen sich nur wenige Fabriken, in London, Paris, Hamburg, Aussig in Böhmen, mit diesem Geschäfte; in Indien wird ein wenig Campher von Eingebornen aus kupfernen Retorten raffinirt und in America hat man dazu eiserne Retorten in Anwendung gebracht. Der raffinirte Campher bildet durchscheinende krystallinische zähe Massen, meist Scheiben von 4 bis 6 kg.

Zusammensetzung:

10 C	120	78,194	10 Vol.	C		8,292
16 H	16	10,153	16 „	H		1,1108
O	16	10,153	1 „	O		1,1106
$C^{10}H^{16}O$	152	100,00	2 „			10,1506
			1 „			5,1253

Eigenschaften. Der Campher bildet bei freiwilliger langsamer Sublimation glänzende zähe, nicht harte Krystalle des hexagonalen Systems, welche in Eiswasser sehr langsam sinken und bei 12° ein sp. G. von 0,995 besitzen. Er lässt sich erst dann fein pulvern, wenn er mit einer der Flüssigkeiten besprengt wird, welche Campher zu lösen vermögen. Durch hydraulische Pressen kann er beträchtlich zusammengedrückt werden und verdampft dann langsamer.

Auf einer reinen Wasseroberfläche zeigen Campherstückchen lebhafte kreisende Bewegung, welche sogleich aufhört, wenn

Digitized by Google

sich z. B. ein Tropfen Öl auf dem Wasser ausbreitet. Obwohl erst bei 175° schmelzend und bei 204° siedend, verdampft der Campher doch bei gewöhnlicher Temperatur an offener Luft sehr rasch, womit jene kreisende Bewegung auf Wasser zusammenhängt. Er wird reichlich gelöst von alcoholischen und ätherartigen Flüssigkeiten von Estern, ätherischen und fetten Ölen, flüssigen Kohlenwasserstoffen, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, bedarf aber von Wasser 1300 Th. zur Lösung. Die concentrirten Lösungen drehen die Polarisationsebene stark nach rechts, die Drehung nimmt aber bei steigender Verdünnung sehr stark ab und ist z. B. bei 15° in dem officinellen Camphergeiste (Campher 1, Weingeist von 85 Gew.-Proc. 7, Wasser 2 Th.) bei einer Säulenlänge von 100 mm des WILD'schen Polaristrobometers schon auf nur ungefähr 4° abgeschwächt. Die Krystalle des Camphers selbst sind doppelt brechend, aber ohne Circularpolarisation. Phenol oder Chloralhydrat in trockenen Krystallen mit Campher zusammengeschüttelt bewirken rasche Verflüssigung der ganzen Mischung; auch in trockenem Salzsäuregase und in Schwefeligsäure-Anhydrid wird der Campher schon in der Kälte zu einer farblosen Flüssigkeit, welche an der Luft wieder H Cl oder SO^2 verliert und zu Krystallen unveränderten Camphers erstarrt. Durch Salzsäure von $1{,}_{03}$ sp. G. wird der Campher bei 190° in eine bei — 17° noch flüssig bleibende, gegen 193° siedende Modification übergeführt.

Derivate des Camphers. Wird zu gepulvertem Campher in einer Retorte unter Umrühren Brom getropft, bis Verflüssigung eintritt, so entsteht hauptsächlich *Campherdibromid*, welches beim Stehen der Flüssigkeit in rothen, an der Luft bald zerfallenden Krystallen erhalten werden kann. Wenn aber die Flüssigkeit sofort im Wasserbade erhitzt wird, so destillirt Bromwasserstoff ab und *Monobromcampher* bleibt als gelbliche Flüssigkeit zurück:

$$\underset{\text{Campherdibromid}}{C^{10}H^{16}OBr^2} = HBr \cdot \underset{\text{Monobromcampher}}{C^{10}H^{15}BrO}$$

Die Flüssigkeit wird aus der Retorte in Wasser ausgegossen und damit kurze Zeit erwärmt, bis der ausgeschiedene Monobromcampher weiss wird und Brom und Bromwasserstoff grossentheils verjagt sind. Ersterer wird gesammelt und durch Umkrystallisiren aus kochendem Alcohol gereinigt. Er schmilzt bei 76° und beginnt ohne Zersetzung bei 274° zu kochen. Monobromcampher riecht etwas verschieden vom Campher, sublimirt nicht bei gewöhnlicher Temperatur, aber reichlich von 75° ab in sehr langen farblosen Nadeln. Er löst sich in

Digitized by Google

denselben Flüssigkeiten wie der Campher, doch viel spärlicher in kaltem Alcohol. In alcoholischer Lösung mit Natriumamalgam oder mit salpetersaurem Silber zusammengebracht, verwandelt er sich wieder in gewöhnlichen Campher.

Wird Campher mit dem doppelten Gewichte Brom in geschlossener Röhre erhitzt, so erhält man beim Erkalten oder doch bei längerem Stehen *Dibromcampher* $C^{10}H^{14}Br^2O$, dessen farblose Krystalle terpenthinartig riechen, in kaltem Alcohol nur wenig löslich sind, bei 114° schmelzen und nicht unter 114° bis 120° sublimiren.

Erhitzt man Jod längere Zeit mit 5 Th. Campher, destillirt dann ab, bis das Thermometer 170° zeigt, nimmt den Rückstand mit starker Natronlauge auf, so scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure *Carvacrol (Oxycymol)* $C^{10}H^{14}O$, früher *Campho-kreosot* genannt, aus, welches mit dem aus Carvol gewonnenen übereinstimmt; es krystallisirt bei — 20° in Nadeln, welche bei 0° rasch schmelzen.

Wenn Campher mit Salpetersäure von $1{,}37$ sp. G. destillirt wird, so schwimmt auf dem Destillat eine ölige Flüssigkeit von der Zusammensetzung $(C^{10}H^{16}O)^2N^2O^5$, welche durch Wasser in Campher und Salpetersäure zerlegt wird. Giesst man diese Flüssigkeit öfter zurück, bis sie sich nicht ferner bildet und bis auch nach dem Erkalten des Retorteninhaltes kein Campher mehr krystallisirt, wozu sehr langes Erhitzen erforderlich ist, so enthält die Flüssigkeit neben mehreren andern kohlenstoffärmern Säuren hauptsächlich *Camphersäure* $C^8H^{14}\{^{CO\,OH}_{CO\,OH}$, welche beim Concentriren der Lösung krystallisirt; die Ausbeute beträgt etwa 50 pC. Nach öfterem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, zuletzt aus Weingeist, ist die Säure geruchlos, von saurem, nachher bitterem Geschmacke, Lakmus röthend. Sie löst sich bei 15° in 80, bei 100 in 8 Th. Wasser, reichlich in den Flüssigkeiten, welche Campher zu lösen vermögen; diese Auflösungen drehen die Polarisationsebene nach rechts. Die Camphersäure-Salze der Alkalimetalle, des Baryums, Strontiums, Magnesiums sind krystallisirbar und in Wasser reichlich löslich, etwas weniger das Calciumsalz. Dieses letztere zerfällt bei der trockenen Destillation in Carbonat und *Phoron (Camphoron)*:

$$C^8H^{14}\{^{CO\,O}_{CO\,O}Ca + 8\,OH^2 = 8\,OH^2 \cdot CaCO^3 \cdot C^9H^{14}O$$

Calciumcamphorat — Phoron

Das Phoron bildet pfefferminzartig riechende Krystalle, welche mit Bisulfiten keine Verbindungen eingehen.

Die Camphersäure schmilzt bei 170° bis 175°, zersetzt

Digitized by Google

sich aber sehr bald in Wasser und *Camphersäureanhydrid* $C^8H^{14}\begin{cases}CO\\CO\end{cases}O$, welches für sich schon bei 130° zu sublimiren beginnt, bei 217° schmilzt und bei 270° destillirt. Es löst sich in kochendem Wasser zunächst unverändert und geht erst ganz allmählich wieder in Camphersäure über; durch Zusatz von Alkalien wird diese Rückbildung sehr rasch vermittelt.

Die von der Camphersäure abgegossene Mutterlauge lässt nach längerem Stehen *Camphoronsäure* $C^7H^9\begin{cases}COOH\\COOH\\OH\end{cases} + OH^2$ auskrystallisiren, welche in Wasser, Weingeist, Aether leicht löslich ist.

Campholsäure $C^{10}H^{18}O^2$ bildet sich beim Erhitzen alcoholischer Kalilösung mit Campher, auch durch Einwirkung schwach glühenden Kali-Kalkes auf Campherdampf. Sie ist schwer löslich in heissem Wasser, krystallisirt gut aus Alcohol und ist einbasisch.

Wird ein flüssiger, sorgfältig mit Natrium gereinigter Kohlenwasserstoff, z. B. Toluol C^7H^8, mit Campher gesättigt auf 90° erwärmt, so nimmt der letztere allmählich mit Vorsicht eingetragenes Natrium auf und verwandelt sich in $C^{10}H^{15}NaO$ und $C^{10}H^{17}NaO$; erstere Verbindung kann beim Erkalten in wenig beständigen Krystallen erhalten werden. Das Gemenge beider Verbindungen, sofort in einem Kohlensäurestrome auf 100° erhitzt, geht über in camphocarbonsaures und borneolcamphonsaures Natrium:

$$C^{10}H^{15}NaO + CO^2 = \underset{\text{camphocarbonsaures Natrium}}{C^{10}H^{15}O.COONa}$$

und

$$C^{10}H^{17}NaO + CO^2 = \underset{\text{borneolcarbonsaures Natrium}}{C^{10}H^{17}O.COONa}$$

Schüttelt man dieses Gemenge mit Wasser, so erhält man eine aufschwimmende Schicht anderer Zersetzungsproducte und unangegriffenen Camphers und aus der unteren wässerigen alkalischen Schicht krystallisirt bald *Borneol* heraus:

$$C^{10}H^{17}O.COONa + OH^2 = \underset{\text{Natriumcarbonat}}{NaHCO^3} \cdot \underset{\text{Borneol}}{C^{10}H^{18}O}$$

Aus dem Filtrat kann man durch Säuren krystallinische *Camphocarbonsäure* ausfällen.

Dieselbe schmilzt bei 119° und trennt sich in nur wenig höherer Temperatur in Campher und Kohlensäure; mit Brom

Digitized by Google

lässt sie sich leicht verbinden und liefert dann beim Schmelzen Monobromcampher:

$$C^{10}H^{14}Br\,O.C\,O\,O\,H = CO^2 \cdot C^{10}H^{15}Br\,O$$

Wenn Campherdämpfe durch ein glühendes, mit Bimstein gefülltes Rohr geleitet werden, sowie auch bei der Destillation von Campher mit Schwefelsäure, schmelzendem Chlorzink oder Phosphorsäureanhydrid bildet sich hauptsächlich *Cymen (Cymol)*, welches identisch ist mit dem aus ätherischen Ölen dargestellten. Bei Anwendung von P^2S^5 wird Thiocymen (Thiocymol) $C^{10}H^{13}S\,H$ erzeugt.

§ 134.

Künstliche Darstellung des Camphers.

Das oben erwähnte Borneol wird durch rauchende Salzsäure in festes $C^{10}H^{17}Cl$ verwandelt, welches bei 145° schmilzt und tagelang mit alcoholischem Kali auf 180° erhitzt, in Borneocamphen $C^{10}H^{16}$ und $H\,Cl$ zerfällt. Die Krystalle des Borneocamphens lassen sich vermittelst Chromsäure zu Campher oxydiren. Dieselben Umwandlungen können auch an dem Chlorhydrat $C^{10}H^{16}\,H\,Cl$ des Terpenthinöles (§ 114) ausgeführt werden; wenn es mit trockenem stearinsaurem Kalium in geschlossener Röhre auf 200° erhitzt wird, so entsteht festes krystallisirbares Terecamphen $C^{10}H^{16}$. Wird dieses stundenlang mit Kaliumbichromat und einer zu dessen Zersetzung nicht ganz hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure gekocht, so nimmt es Sauerstoff auf und geht in Campher über, welcher sich jedoch links drehend erweist, wenn man bei dieser Operation von links drehendem Terpenthinöl ausgegangen war, und ebenso dreht dann auch die aus diesem Campher zu gewinnende Camphersäure links.

Andere Campherarten. Flüssige und feste Verbindungen von gleicher Zusammensetzung wie der gewöhnliche Campher kommen im Pflanzenreiche da und dort vor. Der Hauptsache nach besteht z. B. das Wermutöl aus flüssigem *Absinthol* $C^{10}H^{16}O$, ebenso gehört das *Citronellol* aus dem Citronellöl, von *Andropogon Nardus* L, das Öl von *Mentha Pulegium* L, hierher.

In fester Form scheidet sich $C^{10}H^{16}O$ z. B. ab aus dem Öle von *Chrysanthemum Parthenium* Persoon und bei der Gärung des Zuckers der Krappwurzel. Dieser Campher stimmt vollkommen überein mit dem gewöhnlichen Campher bis auf das Drehungsvermögen, welches ihm in gleichem Grade, aber in entgegengesetztem Sinne, zukommt. Der Campher, welcher sich aus Cardamomenöl abscheidet, stimmt dagegen mit dem

Digitized by Google

gewöhnlichen Campher in optischer Hinsicht überein. Die Stearoptene aus dem Majoranöle, Rosmarinöle und Salbeiöle scheinen Gemenge von Campherarten der Formel $C^{10}H^{16}O$ zu sein, welche optisch von einander verschieden sind. In letzterer Hinsicht ist der Campher der Alantwurzel noch nicht geprüft.

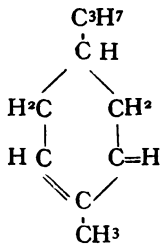
Eine polymere Verbindung derselben Formel, vermuthlich $C^{20}H^{32}O^2$, ist das feste Caryophyllin und wohl auch das blaue Chamillenöl.

Borneol oder *Borneocampher* $C^{10}H^{18}O$, welcher wie oben erwähnt, künstlich aus gewöhnlichem Campher dargestellt werden kann, findet sich im Holze von *Dryobalanops aromatica* GÄRTNER auf Borneo und Sumatra. Durch Erhitzen mit Salpetersäure geht er in Campher über, welcher in allen Beziehungen identisch ist mit dem gewöhnlichen Campher. Ebenso wie das Borneol verhält sich der in geringer Menge bei der trockenen Destillation des Bernsteins auftretende Campher (§ 99).

Derselbe sowie der Borneocampher lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab; in China wird gelegentlich aus der Composite *Blumea balsamifera* DC der sogenannte *Ngaï-Campher* $C^{10}H^{18}O$ dargestellt, welcher eben so viel nach links dreht, wie das Borneol nach rechts; beide gehören dem regulären Krystallsystem an. Durch Salpetersäure wird der Ngaï-Campher in Campher $C^{10}H^{16}O$ umgewandelt, welcher gleichfalls links dreht und vermuthlich identisch ist mit dem schon angeführten Campher aus Krapp und Chrysanthemum Parthenium.

Die beiden Campherarten $C^{10}H^{18}O$ verhalten sich wie Alcohole zu den Campherarten $C^{10}H^{16}O$, dem gewöhnlichen Campher und seiner linksdrehenden Modification. Jedoch fehlen den beiden letztern die Kennzeichen der Aldehyde, so dass sie vielmehr als Ketone aufzufassen sind.

Dem Gesammtverhalten des Camphers wird Rechnung getragen, wenn man ihm folgende Formel gibt:



Digitized by Google

An Stelle von C O enthält das Borneol die für die secundären Alcohole bezeichnende Gruppe C H O H, welche in der Campholsäure durch C O O H ersetzt ist. Die zweibasische Camphersäure besitzt statt CH^2 und C O zwei Gruppen C O O H.

Geschichte. Der Campher lässt sich nicht weiter zurück verfolgen, als bis in die Mitte des VI. Jahrhunderts unserer Zeitrechnung, wo er zuerst durch Vermittelung der Araber nach Europa gelangt zu sein scheint. Anfangs war jedoch nicht der gewöhnliche Campher, sondern das Borneol allgemeiner verbreitet, während letzteres jetzt, wenigstens seit dem XVI. Jahrhundert ausschliesslich von den Ostasiaten zu sehr hohen Preisen aufgekauft und nicht nach Europa ausgeführt wird.

NEUMANN übertrug 1725 die Bezeichnung Campher auf die von ihm mehrfach wahrgenommenen krystallisirten Absätze aus ätherischen Ölen.

Camphersäure ist 1675 von LÉMERY erhalten, doch für Campher erklärt worden; KOSEGARTEN erkannte 1785 ihre saure Natur.

XIII. ALCALOIDE.

§ 135.

In vielen Pflanzen kommen Verbindungen vor, welche nach Art des Ammoniaks ohne Wasserbildung mit Sauerstoffsäuren und Wasserstoffsäuren zusammentreten und so zum Theil sehr gut krystallisirende beständige Salze liefern. Mit Recht werden daher jene Körper als *Alcaloïde* bezeichnet, um so mehr als auch viele derselben in wässeriger oder weingeistiger Lösung den rothen Lakmusfarbstoff in blau überführen und die Säuren vollständig neutralisiren.

Pflanzen der allerverschiedensten Familien enthalten Alcaloïde, doch sind z. B. in Algen, Flechten, Mosen, Farnen noch keine getroffen worden, wohl aber in Pilzen. Die grosse Abtheilung der Monocotyledonen hat bis jetzt nur das Veratrin und die mit ihm verwandten Basen aufzuweisen. In der Regel beträgt die Menge der Alcaloïde nur wenige Procente des be-

Digitized by Google

treffenden Pflanzentheiles, oft nur Bruchtheile eines Zehntausendstels. Die bezüglichen Angaben bei Chinin (§ 149) und bei Morphin (§ 137) stellen wohl die grössten Alcaloïdmengen des Pflanzenreiches vor; indessen handelt es sich bei Morphin nicht um ein Pflanzenorgan.

In den meisten Fällen sind die Alcaloïde in den Pflanzen in Form von Salzen abgelagert, von denen einzelne, wie etwa die Tannate, in Wasser nicht leicht löslich sind. Zur Darstellung der Alcaloïde wird daher häufig verdünnte Säure angewendet, bisweilen auch umgekehrt das Alcaloïd durch Kalk abgeschieden und mit Weingeist aufgelöst.

Viele Alcaloïde sind gut krystallisirbar, nur sehr wenige amorph (Buxin; eine noch nicht genauer gekannte Base der Chinarinden; Meconidin), die grosse Mehrzahl der in der Natur vorkommenden, fest, nicht unzersetzt schmelzbar und nicht flüchtig. Bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und destillirbar sind nur folgende: Capsicin, *Coniin*, Hygrin (aus Cocablättern), Jaborandin (aus *Pilocarpus pennatifolius* LEM.), Lobelin, Lupulin, *Nicotin*, Sparteïn (aus *Sarothamnus vulgaris* WIMM.), welchen noch das künstlich durch Zersetzung des Piperins zu gewinnende Piperidin anzureihen ist.

Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff sind in allen Alcaloïden enthalten, Sauerstoff in den in fester Form dargestellten. Unter den flüssigen Alcaloïden sind Coniin, Nicotin, Piperidin NC^5H^{11} frei von Sauerstoff. Die eigentlichen, in der Natur vorkommenden Alcaloïde, auch das Piperidin, nehmen Alkyle auf und bilden damit Ammoniumbasen oder Nitrilbasen; Coffeïn, Narcotin, Piperin, welche auch wohl noch zu den Alcaloïden gezählt zu werden pflegen, nehmen keine Alkyle auf und gehen auch mit Säuren, ohne dieselben zu neutralisiren, nur so lose Verbindungen ein, dass jene drei ohnehin auch nicht einmal alkalisch reagirenden Körper nicht als eigentliche Alcaloïde gelten können; an der Grenze steht das Berberin.

Die meisten Alcaloïde besitzen sehr bedeutende physiologische Wirksamkeit.

In geeigneten Lösungen, sei es in freiem Zustande, sei es in Form von Salzen, vermag die Mehrzahl der Alcaloïde die Polarisationsebene nach links zu drehen; rechts drehen Cinchonin, Conchinin, Coniin, Laudanosin. Das in Alcohol links drehende Narcotin dreht in Salzsäure gelöst rechts und die wässerigen Salzsäure-Salze der ebenfalls in Alcohol links drehenden Opiumbasen Laudanin und Papaverin drehen nicht. Ohne Wirkung auf polarisirtes Licht sind Atropin (?), Berberin, Be-

Digitized by Google

taïn, Cryptopin, Emetin, Hydrocotarnin, Narceïn, *Veratrin*, sowie auch Coffeïn und Piperin.

Unter den festen Alcaloïden sind Brucin und Codeïn in Wasser reichlich löslich, unter gewissen Umständen auch das Atropin und Veratrin, die übrigen der eigentlichen hier genauer in Betracht kommenden festen Alcaloïde sind in Wasser von 17° nur so wenig löslich, dass 1 Th. des Alcaloïdes über 1000 Theile Wasser bedarf. Auch zu andern Lösungsmitteln verhalten sich die in der Natur vorkommenden Alcaloïde sehr verschieden, doch sind alle in Alcohol und Chloroform, die meisten sogar sehr reichlich löslich.

Unter den zur Nachweisung der Alcaloïde geeigneten Reagentien gibt es einige, welche sich in sehr ähnlicher Weise zu allen Alcaloïden verhalten. Die Gerbsäure-Verbindungen der natürlichen Alcaloïde sind z. B. in kaltem Wasser sehr schwer löslich und entstehen noch bei grosser Verdünnung in wässerigen Alcaloïden oder ihren neutralen Salzen auf Zusatz von *Gerbsäure* (im Verhältniss von $32{,}_2$ g zu 1 Liter in Wasser gelöst). Diese Niederschläge sind im Ueberschusse der Gerbsäure, meistens auch in andern Säuren, sowie in Weingeist und schon in heissem Wasser leicht löslich.

Nicht minder allgemein ist die Neigung der Alcaloïde, mit den Haloïdverbindungen des Quecksilbers schwer lösliche Niederschläge zu bilden. Manche Alcaloïde werden schon durch Quecksilberbromid und Quecksilberchlorid, in gesättigten wässerigen Lösungen gefällt; noch weit reichlicher und zwar meist krystallinisch, die Salze der Alcaloïde. Zur Darstellung dieser Verbindungen eignen sich am besten die entsprechenden, in Wasser aufgelösten *Kaliumhydrargyrate*, z. B. die Verbindung $(K\,Br)^2\,Hg\,Br^2$ in der Concentration, dass im Liter 18 g $Hg\,Br^2$ ($^1/_{20}$ normal) enthalten sind und $(K\,J)^2\,Hg\,J^2$ im Verhältniss von $22{,}_7$ $Hg\,J^2$ auf den Liter ($^1/_{20}$ normal). Alle hier in Betracht kommenden Alcaloïde werden durch diese Hydrargyrate gefällt, indem das Alcaloïd die Stelle des Kaliums einnimmt, doch oft wohl nicht im gleichen Atomverhältnisse. Kaliumjodhydrargyrat ist schon 1820 von WINCKLER als allgemeines Reagens auf Alcaloïde eingeführt worden; seither auch entsprechende Doppeljodide des Cadmiums und Wismuts.

Viele Alcaloïde vereinigen sich als Hydrochlorate mit *Platinchlorid* zu oft schön krystallisirenden, schwer löslichen Salzen; die betreffende Coniinverbindung ist so leicht löslich, dass sie aus wässerigem salzsaurem Coniin nicht niederfällt.

Sehr bemerkenswerth ist auch die grosse Neigung der Alcaloïde zur Vereinigung mit *Jod*, *Brom* und *Chlor* nach sehr manigfaltigen Verhältnissen, entweder indem sich diese Elemente

Digitized by Google

einfach anlagern, oder Wasserstoff verdrängen oder als Wasserstoffsäuren eintreten. Bromdampf, Jodwasser, Jod in Jodkalium gelöst, auch wohl Chlorwasser dienen daher ebenfalls zur Fällung von Alcaloïden.

Durch *Trinitrophenol* (Picrinsäure) $C^6H^2(NO^2)^3.OH$ werden ebenfalls die Salze der meisten Alcaloïde, oft schon die wässerigen Lösungen der freien Basen niedergeschlagen und noch selbst bei sehr viel weitergehenden Verdünnnngen auch durch *Phosphormolybdänsäure* und *Phosphorwolframsäure.*

§ 136.

Die Constitution der in der Natur vorkommenden festen Alcaloïde ist noch nicht ermittelt. Die künstlich darstellbaren Basen gehören in zwei Classen, welche man als *Aminbasen* und *Ammoniumbasen* unterscheidet. Unter den erstern sind die einfachsten:

1) Die *primären* oder *Amidbasen*, aufzufassen als Ammoniak, worin ein Austausch von H gegen 1 Alkyl (oder eine andere Atomgruppe) stattgefunden, oder auch als Kohlenwasserstoffe, in welche eine Amidgruppe NH^2 die Stelle eines Wasserstoffatoms erhalten hat, z. B.:

vom Ammoniak $N\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}$ leitet sich das Methylamin $N\begin{cases}CH^3\\H\\H\end{cases}$ ab

und ebenso lässt es sich zurückführen auf

$CH^3.H$ Sumpfgas nach der Formel $CH^3.NH^2$.

Amidbasen können, obwohl nicht als alleiniges Product, erhalten werden durch Einwirkung von Alkylhaloïden, besonders Jodüren, auf Ammoniak:

$$\underset{\text{Methyljodür}}{CH^3J} + NH^3 = \underset{\text{Jodwasserstoffsaures Methylamin}}{NCH^5 \cdot HJ}$$

Letzteres mit Natron destillirt gibt die freie Base:

$$NCH^5HJ \cdot NaOH = OH^2 \cdot NaJ \cdot NCH^5$$

Nitroverbindungen können durch Wasserstoff zu solchen Basen reducirt werden:

$$\underset{\text{Nitrobenzol}}{C^6H^5NO^2} \cdot 6H = 2OH^2 \cdot N\underset{\text{Phenylamin (Anilin)}}{\begin{cases}C^6H^5\\H\\H\end{cases}}$$

Methylamin und Phenylamin sind *Monaminbasen*; sie sättigen ein Molecül einer einbasischen Säure, im Gegensatze zu *Di-*

Digitized by Google

aminbasen, welche zwei Molecüle einer einbasischen oder ein Mol. einer zweibasischen Säure bedürfen, wie z. B. das Phenylendiamin $N^2\left\{\begin{matrix}C^6H^4\\H^4\end{matrix}\right.$

2) *Secundäre* oder *Imidbasen* enthalten neben H zwei Alkyle, z. B:

$N\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\H\end{matrix}\right.$ Dimethylamin, $N\left\{\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right.$ Methyläthylamin, $N\left\{\begin{matrix}CH^3\\C^6H^5\\H\end{matrix}\right.$ Methylphenylamin,

Sie entstehen bei der Einwirkung von Alkyljodür auf Amidbasen und Destillation mit Natron:

$$N\left\{\begin{matrix}CH^3\\H\\H\end{matrix}\right. \cdot CH^3J = NH(CH^3)^2.HJ$$

und

$$NH(CH^3)^2HJ \cdot NaOH = OH^2 \cdot NaJ \cdot NH(CH^3)^2$$

Zu den Imidbasen gehört auch das Coniin $N\left\{\begin{matrix}C^8H^{14}\\H\end{matrix}\right.$, indem der Kohlenwasserstoff C^8H^{14} (Conylen) als zweiwerthig erscheint.

3) *Tertiäre Basen*, *Nitrilbasen*, enthalten kein ersetzbares Wasserstoffatom, sondern drei durch Stickstoff verbundene Alkyle oder andere Gruppen, z. B. Trimethylamin $N(CH^3)^3$, Methyläthylphenylamin $N\left\{\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\\C^6H^5\end{matrix}\right.$.

Statt der drei einwerthigen Gruppen kann auch eine dreiwerthige allein vorhanden sein, was vermuthlich in manchen natürlichen Alcaloïden der Fall ist, auch im Pyridin $N.C^5H^5$.

Die tertiären Basen werden aus den secundären in derselben Art erhalten, wie diese aus den Amidbasen, z. B. aus Coniin $N\left\{\begin{matrix}C^8H^{14}\\H\end{matrix}\right.$ lässt sich Methylconiin $N\left\{\begin{matrix}C^8H^{14}\\CH^3\end{matrix}\right.$ darstellen.

Das Nicotin ist eine hierher gehörige Diaminbase: $N^2(C^{10}H^{14})$, worin $C^{10}H^{14}$ sechswerthig erscheint.

Die künstlich darzustellenden Aminbasen der drei Arten sind flüchtig und sehr dem Ammoniak ähnlich; ihre Salzsäure-Salze geben mit Platinchlorid Verbindungen, von denen diejenigen der Nitrilbasen am leichtesten löslich sind. Die Aminbasen vereinigen sich mit Säuren, ohne dass Wasser gebildet wird.

Digitized by Google

Die zweite Classe künstlicher Basen, die *Ammoniumbasen*, gehen aus der directen Vereinigung tertiärer Basen mit Haloïdverbindungen von Alkylen hervor; die zunächst erhaltenen Haloïdverbindungen der Ammoniumbasen können aber nicht durch Natron zerlegt werden, sondern nur durch Silberoxyd und Wasser, wodurch stark ätzende in Wasser lösliche Hydroxylverbindungen (Hydrate) der Ammoniumbasen entstehen, welche nicht flüchtig sind und sich nicht immer isoliren lassen.

Trimethylamin gibt mit Jodmethyl Tetramethyliumjodid (Tetramethylammoniumjodid):

$$N(CH^3)^3 \cdot CH^3J = N(CH^3)^4J$$

und letzteres mit feuchtem Silberoxyd das entsprechende Hydroxyd:

$$2\,N(CH^3)^4J \cdot Ag^2O.OH^2 = 2\,AgJ \cdot \underset{\text{Tetramethyliumhydroxyd}}{2\,N(CH^3)^4OH}$$

Dieses vereinigt sich mit Säuren unter Wasserbildung zu Salzen:

$$N(CH^3)^4OH \cdot HCl = OH^2 \cdot N(CH^3)^4Cl$$

und

$$2\,N(CH^3)^4OH \cdot SO^4H^2 = 2\,OH^2 \cdot SO^4\,2\,N(CH^3)^4$$

Bei der Behandlung der meisten in der Natur vorkommenden Alcaloïde mit Alkylhaloïdverbindungen treten Ammoniumbasen auf, z. B.

$$\underset{\text{Nicotin}}{N^2C^{10}H^{14}} + 2\,\underset{\text{Jodmethyl}}{CH^3J} = \underset{\text{Methylnicotiniumjodid}}{N^2C^{10}H^{14}(CH^3)^2J^2}$$

Aus dem Jodid lässt sich durch feuchtes Silberoxyd die Hydroxylbase abscheiden:

$$N^2C^{10}H^{14}(CH^3)^2J^2 \cdot Ag^2O \cdot OH^2 = 2\,AgJ \cdot \underset{\text{Methylnicotiniumhydrat}}{N^2C^{10}H^{14}(CH^3)^2(OH)^2}$$

Diese Base zeigt in ihrer wässerigen Lösung die grösste Aehnlichkeit mit Natron, sie ist geruchlos, schlägt aus Alaun Thonerde nieder und löst sie im Ueberschusse wieder auf, zieht Kohlensäure an, wird durch Tannin nicht gefällt. Trotz dieser so sehr ausgeprägten basischen Eigenschaften zerfällt das Methylnicotiniumhydrat beim Abdampfen der Auflösung.

Aehnlich verhalten sich auch die festen Alcaloïde. Das Methylstrychniniumhydrat $C^{21}H^{22}(CH^3)N^2O^2.OH$ z. B. krystallisirt sehr gut, ist in Wasser leicht löslich; es zeigt übrigens nicht bedeutende giftige Wirkungen und schmeckt nicht bitter.

Digitized by Google

Da man durch Behandlung der natürlichen festen Alcaloïde derartige Ammoniumbasen und nicht erst Aminbasen erhält, so ist anzunehmen, dass viele derselben nach Art der Nitrilbasen zusammengesetzt seien.

§ 137. MORPHIN.

Vorkommen. Darstellung. Das Morphin, ein niemals fehlender Bestandtheil des Opiums, kommt nur im Mohn vor und ist in ersterem fast immer in reichlicherer Menge vorhanden, als alle übrigen Alcaloïde, von denen es begleitet zu sein pflegt. Nur das in Bengalen, Malwa und China erzeugte Opium, welches nicht in den europäischen Handel gelangt, enthält oft mehr Narcotin als Morphin. Das allein officinelle Opium aus Kleinasien liefert durchschnittlich, auf trockene Waare bezogen, 12 bis 15 pC Morphin; höherer Gehalt ist nicht selten, und in Europa gewonnenes Opium zeigte schon über 20 pC. Kleinasiatisches mit weniger als 10 pC Morphin ist als gefälscht zu betrachten. Vom Narcotin abgesehen, welches auf ungefähr 10 pC ansteigen kann, beträgt der Gehalt des Opiums an jeder einzelnen der übrigen 14 darin beobachteten Basen weniger als 1 pC; die Darstellung der letztern ist daher nur da ausführbar, wo sehr grosse Mengen von Mutterlaugen und Rückständen zu Gebote stehen.

Das Morphin ist als Meconsäure-Salz, zum Theil auch wohl als Sulfat im Opium vorhanden, welche beide in kaltem Wasser und Weingeist reichlich löslich sind. Die muthmasslich dreibasische Meconsäure $C^4HO\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases} = 200$ könnte mit 3 Mol. Morphin $= 3 \times 285 = 855$ verbunden sein; 20 Th. Morphin würden demnach erfordern $4{,}68$ Th. Meconsäure. In der That sind aus Opium bis 4 Procent dieser Säure erhalten worden, so dass selbst eine geringere Menge derselben genügen würde, um dem Durchschnittsgehalte guten Opiums an Morphin zu entsprechen. Noch geringer, nämlich nur $= 3{,}44$, wäre die zur Sättigung von 20 Th. Morphin nöthige Menge SO^4H^2. Das Narcotin hingegen, welchem eigentlich basische Eigenschaften abgehen, ist in freiem Zustande im Opium vorhanden und geht nicht reichlich in Wasser über.

Man gewinnt das Morphin aus dem wässerigen Opiumauszuge, indem man es mit Natriumcarbonat fällt, wobei sich Ammoniak entwickelt. Der Niederschlag nimmt nach einigen Tagen körnige Beschaffenheit an und kann durch möglichst

Digitized by Google

vollständige Beseitigung der Mutterlauge und Abwaschen mit wenig kaltem Wasser und etwas verdünntem Weingeist schon bedeutend gereinigt werden. Das rohe Alcaloïd wird hierauf in Essigsäure gelöst, wovon man nur so wenig zusetzt, dass die Flüssigkeit kaum Lakmus röthet; dadurch bleibt die geringe Menge Narcotin, welche sich dem Morphin beimengen konnte, grösstentheils ungelöst. Das essigsaure Morphin wird durch Thierkohle entfärbt, mit Ammoniak wieder gefällt und schliesslich die Base aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. Bei der Fällung ist ein grosser Ueberschuss von Ammoniak zu vermeiden, weil das Morphin dadurch braun wird. Hat man nicht genügend entfärbte Lösungen zu verarbeiten, so fallen die ersten, auf Zusatz von nur wenig Ammoniak entstehenden Niederschläge sehr dunkel aus, die folgenden dagegen viel reiner, so dass sich getheilte Fällung oft sehr vortheilhaft erweist.

Eine zweite Methode der Darstellung des Morphins beruht auf seiner Löslichkeit in wässerigen Alkalien. 10 Th. Opium werden dreimal mit je 30 Th. Wasser ausgekocht und gepresst. Die auf 45 Th. eingedampfte Flüssigkeit kocht man mit 2 bis 3 Th. Kalk gelöscht mit 20 Th. Wasser, presst ab und kocht den Kalk noch zweimal mit je 25 Th. Wasser aus. Die sämmtlichen Flüssigkeiten werden hierauf colirt, auf 20 Th. eingeengt, filtrirt und mit 1 Th. Salmiak aufgekocht, wobei Ammoniak entweicht:

$$\underset{\text{Kalkhydrat}}{Ca\,O^2\,H^2} \cdot 2\,N\,H^4\,Cl = 2\,O\,H^2 \cdot Ca\,Cl^2 \cdot 2\,N\,H^3$$
Salmiak

Das Chlorcalcium vermag nicht das Morphin in Auflösung zu behalten; bei ruhigem Stehen der Flüssigkeit krystallisirt letzteres bald in braunen Körnern aus und bei weiterem Eindampfen liefert die Mutterlauge noch mehr davon. Etwas Morpin, welches während des Eindampfens der kalkhaltigen Flüssigkeit nebst Calciumcarbonat niederfällt, kann demselben mit Weingeist entzogen werden. Das Morphin ist durch Wiederholung der Behandlung mit Kalk und zuletzt durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist zu reinigen; vollständig rein erhält man die Base aus wiederholt umkrystallisirtem salzsaurem Morphin.

Bei der Darstellung des Morphins vermittelst Kalkmilch gehen weder Narcotin noch Meconsäure mit in Lösung und ebenso bleiben grössere Mengen der färbenden Stoffe zurück, welche von reinem Wasser aufgenommen werden.

Bestimmung des Morphins im Opium. 10 g gepulvertes, bei 100° vollkommen getrocknetes Opium werden mit gröb-

Digitized by Google

lichem Bimsteinpulver in eine Röhre gefüllt, welche einerseits mit einem Rückflusskühler, anderseits mit einem gewogenen Kölbchen verbunden ist. Aus letzterem treibt man sehr oft wiederholt Aetherdämpfe durch das Opium und lässt sie nach erfolgter Abkühlung und Verdichtung jeweilen wieder in das Kölbchen zurückfliessen. Dadurch wird dem Opium das Narcotin und Wachs entzogen, aber kein Morphin. Es hält schwer, die letzten Spuren von Narcotin wegzunehmen; man kann dasselbe bestimmen, indem man der Aetherlösung eine angemessene Menge Bimsteinpulver zusetzt, den Aether verjagt und den im Wasserbade getrockneten Rückstand wiederholt mit Essigsäure auszieht. Die Narcotinlösung verliert bei mehrmaligem Abdampfen mit Wasser alle Essigsäure und hinterlässt schliesslich das Narcotin.

Das mit Aether behandelte Opiumpulver befeuchtet man mit Weingeist, setzt ein Becherglas unter die damit gefüllte Röhre und giesst nach und nach Wasser auf, bis die ablaufenden Tropfen nach Ammoniakzusatz kaum noch eine Spur von Trübung zeigen. In die auf 80 g eingedampfte Flüssigkeit rührt man 3 g Kalk, den man mit 15 g Wasser gelöscht hat, kocht auf, filtrirt und setzt 1 g Salmiak zu. Das in der Kälte nach einigen Tagen auskrystallisirte Morphin wird bei 100° getrocknet und gewogen und demselben das möglicherweise durch weiteres Eindampfen der Mutterlauge ferner gewonnene noch beigefügt.

Jede Reinigung, welcher man das so erhaltene Morphin unterzieht, ist mit Verlust verbunden, so dass die Wahrheit zwischen den Zahlen gesucht werden muss, welche sich für rohes Morphin und für gereinigtes ergeben haben. Zum Zwecke der Reinigung löst man z. B. das erstere in möglichst wenig Salzsäure, fällt es wieder mit Ammoniak und krystallisirt es aus kochendem Weingeist um.

Zusammensetzung:

Bei 120° getrocknet			In gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° getrocknete Krystalle		
17 C	204	71,58			
19 H	19	6,67			
N	14	4,91	Morphin	285	94,06
3 O	48	16,84	OH^2	18	5,94
$C^{17}H^{19}NO^3$	285	100,00		303	100,00

Piperin ist procentisch gleich zusammengesetzt wie das entwässerte Morphin.

Digitized by Google

Eigenschaften. Das wasserhaltige Morphin tritt in kurzen Prismen des rhombischen Systems auf, welche nicht selten linkshemiëdrische Flächen darbieten. Spec. Gew. $1_{,215}$. Bei 100° verändern sich die Krystalle nicht, sondern geben erst bei 120° das Wasser ab, indem sie ihre Durchsichtigkeit verlieren. Bei weiterer vorsichtiger Erwärmung schmelzen dieselben ohne Zersetzung und erstarren nach dem Erkalten krystallinisch. Höher als 200° erhitzt, färbt sich das Morphin purpurn, dann schwarz.

Wässerige Lösung desselben, noch mehr die weingeistige, schmeckt deutlich bitter und reagirt alkalisch. Die letztere, sowie auch Auflösungen der Morphinsalze, drehen die Polarisationsebene stark nach links. 1 Th. Morphin löst sich bei 17° in 1000 Th., bei 100° in 500 Th. Wasser, ohne beim Erkalten sofort den Ueberschuss wieder zu verlieren.

Unter höherem Drucke steigert sich das Lösungsvermögen des Wassers sehr stark; erhitzt man Morphin mit Wasser in geschlossener Röhre auf 150°, so findet man nach dem Erkalten die Wandungen mit grossen Krystallen des Alcaloïdes besetzt; bei noch weiterer Erhitzung färbt sich die Lösung, etwa von 170° an, schön roth, indem sich darin ein fein zertheilter rother Körper zeigt, der in der Ruhe zu Boden sinkt.

1 Th. Morphin wird bei 17° aufgenommen von 100 Th. Weingeist ($0_{,832}$ spec. Gew.), von 36 Th. kochendem Weingeist und 13 Th. kochendem absolutem Alcohol. Die Lösung in kaltem absolutem Alcohol, ungefähr $^1/_{60}$ Morphin enthaltend, wird durch Wasser nicht gefällt. Schüttelt man die wässerige Auflösung von Morphinsalzen mit Aether und etwas Soda, so geht eine geringe Menge der Base in erstern über, krystallisirt aber sehr bald wieder heraus. Von Benzin und Schwefelkohlenstoff wird sie nicht aufgenommen, dagegen von 100 Th. Chloroform, mehr noch von Amylalcohol und Essigäther.

117 Th. Ammoniak von $0_{,970}$ sp. G. lösen 1 Th. Morphin. Dasselbe ist reichlicher löslich in fixen Alkalien, aber in allen diesen Flüssigkeiten verändert sich das Alcaloïd an der Luft sehr rasch und färbt sich braun. Es nimmt dabei allmählich Sauerstoff auf, wie es sich überhaupt in Berührung mit vielen Reagentien als ein oxydationsfähiger, sehr kräftig reducirender Körper erweist.

§ 138.

Reactionen des Morphins. Löst man ein Körnchen Ferridcyankalium in officineller Eisenchloridlösung und bringt ein

Digitized by Google

Tröpfchen der braunen Mischung mit heiss gesättigter, wieder erkalteter wässeriger Morphinlösung in Berührung, so wird sie blau und lässt beim Stehen einen blauen Niederschlag fallen. Das Alcaloïd besitzt ein so kräftiges Reductionsvermögen, dass augenblicklich Eisenchlorür entsteht und demgemäss Turnbullsblau, $Fe^3 Fe^2 (C^3 N^3)^4$, gebildet werden muss. Dieser reichliche blaue Absatz tritt selbst dann noch deutlich auf, wenn die heiss gesättigte, nach der Abkühlung filtrirte Morphinlösung mit dem neunfachen Gewichte Wasser verdünnt war, besonders wenn man sie nach Zusatz eines Tropfens verdünnter Salzsäure in gelinder Wärme stehen lässt.

Morphin oder Morphinsalze, die man mit Chlorwasser schüttelt, geben eine schwach aber deutlich gelbe Lösung; eben so wird heiss gesättigte wässerige Morphinlösung, auf welche man nach dem Erkalten etwas Chlorwasser fliessen lässt, sehr schwach gelb grünlich; diese Färbung ist unverkennbar, wenn Chlorwasser selbst damit verglichen wird. Tropft man Ammoniak auf die mit Chlorwasser gemischte Morphinlösung, so nimmt sie eine deutliche rothe Färbung an, welche bald in braun übergeht.

Durch Quecksilberbromid und Sublimatlösung wird wässerige Morphinlösung nicht gefällt (Unterschied von Codeïn), wohl aber entsteht auf Zusatz von Sublimat zu mässig concentrirten Auflösungen der Morphinsalze ein dichter krystallinischer Niederschlag $C^{17} H^{19} N O^3 H Cl + 2 Hg Cl^2$.

Jodlösung und Kaliumquecksilberjodid erzeugen Trübung in wässeriger Morphinlösung.

Jodsäure, welche man mit wässeriger Morphinlösung schüttelt, wird (vielleicht folgendermassen?) zerlegt:

$$3 H J O^3 = O H^2 \cdot 8 O \cdot H J \cdot 2 J$$

Ein Theil des Alcaloïdes verbindet sich mit dem Jodwasserstoff, ein anderer wird oxydirt und gleichzeitig Jod abgeschieden, welches einen Tropfen Schwefelkohlenstoff, den man zugibt, violett färbt. Die vom Schwefelkohlenstoffe abgegossene Flüssigkeit nimmt auf Zusatz der geringsten Spur Ammoniak dunkelbraune Farbe an, wie alle Lösungen, welche oxydirtes Morphin enthalten. Salzsäure verhindert diese Reaction, kann jedoch durch Zusatz von Natriumacetat unschädlich gemacht werden.

Alle diese Reactionen treten in mässig verdünnten Auflösungen von Morphinsalzen stärker ein, als in der wässerigen Lösung des freien Alcaloïdes. Dieselben beruhen auf seinen reducirenden Wirkungen und es versteht sich, dass auch andere

Digitized by Google

oxydationsfähige Körper sich zu jener Mischung von rothem Blutlaugensalz und Eisenchlorid, zu Chlorwasser oder zu Jodsäure ähnlich verhalten; wie das Morphin. Doch ist dieses bei keinem andern der hier in Betracht kommenden Alcaloïde der Fall.

Festes Morphin und seine Salze, so wie nicht zu sehr verdünnte Auflösungen derselben werden durch Salpetersäure von ungefähr $1{,}_{20}$ sp. G. oder etwas mehr anfangs gelb, dann roth gefärbt; die Farbe verblasst ziemlich langsam und wird weder durch Zinnchlorür, noch durch Schwefelammonium (siehe Brucin) in violett übergeführt. Von concentrirter kalter Schwefelsäure wird das Morphin ohne Färbung aufgenommen; bei langem Stehen oder sofort beim Erwärmen wird die Flüssigkeit bräunlich grün. Zerreibt man ein wenig Morphin oder ein Morphinsalz mit concentrirter Schwefelsäure und streut einige Körnchen gepulverten Zucker, ungefähr halb so viel als das Morphin betragen hatte, auf das Gemisch, so nimmt es nach einer Viertelstunde oder früher zarte Rosafarbe an, welche nur langsam verschwindet. Dieselbe Farbe wird auch, obwohl weniger leicht, durch Morphin auf Baumwolle oder einem Streifen Filtrirpapier hervorgerufen, welche zuvor mit concentrirter Schwefelsäure durchfeuchtet waren.

Unter der Mitwirkung concentrirter Schwefelsäure äussert das Morphin höchst auffallendes Reductionsvermögen, z. B. auf Silberoxyd, Wismutoxydhydrat, die Säuren des Molybdäns, Titans, Vanads, Wolframs und Zinns. Zerreibt man die beiden erstgenannten Oxyde oder Salze derselben mit concentrirter Schwefelsäure und lässt ein Tröpfchen wässeriger Auflösung eines Morphinsalzes darauf fliessen, so umgibt es sich mit einer braunschwarzen Zone, welche man sogar mit Chlorsilber und Silbernitrat hervorrufen kann. Stellt man Lösungen der oben aufgezählten Metallsäuren in heisser concentrirter Schwefelsäure her und lässt auf die erkalteten Flüssigkeiten Morphinlösung fliessen, so treten verschiedene Färbungen ein, welche bei der *Titansäure* und der *Molybdänsäure* so weit gehen, dass sie noch sehr deutlich erscheinen, wenn auch nur die wässerige Auflösung des Alcaloïdes selbst aufgegossen wird. Titansäure bewirkt eine rothbraune, Molybdänsäure eine sehr bezeichnende anfangs violette, dann schön blaue Färbung; mehr violette Töne werden durch Wolframsäure hervorgerufen. Quecksilberoxyd wird auffallender Weise durch Morphin unter jenen Umständen nicht reducirt.

Jene Reactionen treten zum Theil noch besser ein, wenn man umgekehrt Morphin oder Morphinsalze in concentrirter Schwefelsäure löst und jene Oxyde oder die Metallsäuren oder Salze derselben (auch Chromate und Permanganate) auf die Morphin-

Digitized by Google

lösung streut oder ebenfalls Lösungen der Metallsäuren in concentrirter Schwefelsäure hinzutreten lässt. Am schönsten sind die Farbenveränderungen, welche Molybdänsäure und Titansäure darbieten, auch die Reactionen mit Silbernitrat oder Wismutoxyd gehen sehr weit. Am empfindlichsten sind Molybdänsäure und besonders Titansäure; die blaue Farbe des Molybdän-Molybdates $Mo^2O^4H^4$ entwickelt sich (nach violett) in wenigen Minuten, die durch Titansäure hervorgerufene braunrothe bis violette sehr intensive Färbung des Sesquititanisulfates $S^3O^{12}Ti^2$ aber augenblicklich. Eine Auflösung von Titansäure in concentrirter Schwefelsäure ist eines der empfindlichsten Reagentien auf Morphin. Oxymorphin, Rhusiomorphin, Apomorphin, wirken eben so energisch und ähnlich auf Titansäure und die übrigen eben aufgeführten Oxyde der Schwermetalle.

Diese farbigen Reactionen des Morphins sind meist Reductionswirkungen; sie können ausbleiben, wenn das Alcaloïd von noch andern reducirenden Körpern begleitet ist. Anderseits können Erscheinungen, wie die eben als Reactionen des Morphins aufgezählten, auch wohl von anderen organischen und anorganischen oxydationsfähigen Substanzen hervorgerufen werden. Die gedachten Reactionen sind also im einzelnen nicht unbedingt beweisend für die Gegenwart des Morphins, aber kein Alcaloïd, mit Ausnahme des Codeïns und der Derivate desselben und des Morphins, verhält sich im ganzen auch nur annähernd ähnlich. Vermuthlich ist bei vielen Reactionen des Morphins, namentlich in saurer Lösung, die Bildung von Rhusiomorphin im Spiele. Dafür spricht wohl die Thatsache, dass das erstere in alkalischer Lösung gewisse Reductionswirkungen weit schwächer äussert.

Streut man z. B. Wismutoxydhydrat auf eine Lösung von Morphin in wenig concentrirter Natronlauge, so erhält man selbst nach dem Eintrocknen auf dem Wasserbade einen nur schwach gelblich gefärbten Rückstand. Derselbe wird aber augenblicklich geschwärzt, wenn man einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure auf die erkaltete Masse fliessen lässt. Wenn man Morphin mit Natronlauge und Wismutoxydhydrat im Wasserbade stehen lässt, so tritt nur langsam Braunfärbung ein. Die Einwirkung des Morphins auf das Wismutoxyd (auch auf Ceroxyduloxyd) ist bedingt durch die Anwesenheit geringer Mengen Salpetersäure; vollkommen salpetersäurefreies Wismutoxyd oder Sulfat gibt unter den erwähnten Umständen nur eine graugrünliche Färbung, welche in braunschwarz übergeht, wenn eine Spur sehr verdünnter Salpetersäure beigefügt wird; *die Reaction gelingt am besten mit dem officinellen Wismutnitrat.*

Digitized by Google

Morphin, welches in concentrirter Schwefelsäure einen Tag oder länger verweilt oder rasch über der Flamme so weit erhitzt wird, bis es eben beginnt sich zu röthen, gibt die prachtvoll violette in blau übergehende Färbung mit Molybdänsäure („FRÖHDE'S *Reaction*") nicht mehr, sondern färbt sich grün. Jene veränderte Lösung von Morphin in Schwefelsäure nimmt auf Zusatz von oxydirenden Substanzen vorübergend stark rothe bis violette oder blaue Farbe an, besonders mit Chlorwasser oder Salpeter; andere Alcaloïde verhalten sich nicht so.

Durch festes Morphin, nicht durch seine wässerige Lösung, wird aus Auflösungen von Eisenoxydsalzen, welche nicht oder nur sehr wenig freie Säure enthalten, allmählich Eisenhydroxyd abgeschieden; die von demselben und dem überschüssigen Morphin abfiltrirte Flüssigkeit ist schön blau und bleibt einige Tage so; sie enthält Ferrosalz. Morphinsalze färben sie ebenso, wenn sie in fester Form oder in neutralen Lösungen von mehr als $^1/_{200}$ Morphingehalt mit verdünnter Eisenchloridflüssigkeit zusammengebracht werden; Eisenalaun wirkt weniger günstig und die Reinheit und Empfindlichkeit dieser Reaction kann überhaupt durch die Gegenwart fremder Substanzen, namentlich auch freier Säuren sehr beeinträchtigt werden. Lässt man Morphinlösung auf Filtrirpapier eintrocknen, so nimmt dasselbe eine mehr grünliche Färbung an, wenn nachher verdünntes Eisenchlorid darauf getropft wird.

Diese Reactionen treten nicht ein, wenn man Morphin mit wässeriger Ferrihydroxydlösung (Ferrum oxydatum dialysatum § 186) digerirt.

Fast alle Alcaloïde bilden mit Gerbsäure sehr schwer lösliche Niederschläge, das Morphintannat aber macht eine Ausnahme, indem es sich in 600 Theile Wasser von 20° löst; nur die ganz concentrirten Auflösungen neutraler Morphinsalze werden durch Gerbsäure gefällt. Schon eine Auflösung von salzsaurem Morphin, welche weniger als $^1/_{35}$ Morphin enthält, wird durch Gerbsäure nicht mehr getrübt.

§ 139.

Zersetzungen. Die Einwirkung der Oxydationsmittel, welche bei den obigen Reactionen Anwendung finden, beruht der Hauptsache nach auf der Bildung von *Oxymorphin* und *Apomorphin*, vielleicht in folgender Art:

$$2\,C^{17}H^{19}NO^3 + O = OH^2 \cdot \underset{\text{Oxymorphin}}{C^{17}H^{19}NO^4} \cdot \underset{\text{Apomorphin}}{C^{17}H^{17}NO^2}$$

Digitized by Google

Oxymorphin wird in nachstehender Weise erhalten: Die Auflösung von 3 g Morphin in etwas überschüssiger Essigsäure, mit Wasser auf 150 ccm verdünnt, wird mit Natriumbicarbonat übersättigt. Zu der klaren Flüssigkeit gibt man nach und nach 1 g Kaliumpermanganat gelöst in 100 ccm Wasser. Der Niederschlag wird nach einigen Stunden gesammelt und gewaschen, dann noch feucht mit Wasser übergossen, dem man etwas Aetznatron zusetzt. Das Filtrat gibt auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure einen Niederschlag von Oxymorphinsulfat, welches mit wenig kaltem Wasser gewaschen und in heissem Wasser gelöst wird, worauf es sich nach dem Erkalten krystallisirt absetzt. Die neutrale Lösung des Oxymorphinsulfates nimmt auf Zusatz von Eisenchlorid amethystrothe Färbung an. Oxymorphinsulfat wird von warmer concentrirter Schwefelsäure mit schmutzig grüner beständiger Farbe aufgenommen, es entwickelt aber eine schön grüne Färbung, wenn man es mit kalter Schwefelsäure zerreibt und einige Körnchen Zucker darauf streut. Aus seinen Salzlösungen wird das Oxymorphin durch Aetznatron abgeschieden, aber durch den geringsten Ueberschuss wieder gelöst; erhitzt man diese Flüssigkeit, so trübt sie sich und wird in der Kälte wieder klar. Eine ammoniakalische Lösung des Oxymorphin lässt ohne weitere Veränderung nach Kurzem ungefärbtes Alcaloïd fallen. Mit viel Salpetersäure von $1{,}_{20}$ spec. Gew. übergossen, färbt sich das Oxymorphinsulfat im ersten Augenblick gar nicht, dann gelb und roth und gibt eine rothgelbe Lösung.

Das Sulfat erfordert 400 Th. kaltes Wasser zur Lösung; ist aber weit weniger löslich in verdünnter Schwefelsäure; noch weniger löslich ist das Chromat.

Das Oxymorphin stimmt überein mit dem *Pseudomorphin* $C^{17}H^{19}NO^4$, welches in sehr geringer Quantität, bis etwa zu $0{,}_{02}$ pC im Opium getroffen worden ist.

Dem Oxymorphin gehen die stark narkotischen Wirkungen und die Bitterkeit des Morphins ab.

Die bei der Darstellung des Oxymorphins erhaltenen Mutterlaugen färben sich beim Stehen an der Luft gewöhnlich grün, weil darin auch etwas Apomorphin enthalten zu sein pflegt.

Wenn man 4 Th. Schwefelsäure von ungefähr $1{,}_{555}$ spec. Gew. (zu erhalten durch Verdünnung von gewöhnlicher Säure mit $^1/_3$ Wasser) im Wasserbade erwärmt und 1 Th. Morphin darin löst, so gibt nach Kurzem ein Tropfen der Auflösung auf Zusatz von kaltem Wasser einen weissen Niederschlag, das Sulfat einer vom Oxymorphin verschiedenen Base, welches in heissem Wasser leicht löslich ist, sich aber beim Erkalten nicht

Digitized by Google

in Krystallen abscheidet, sondern in amorphen Flocken. Nach wiederholter Reinigung durch Abkühlung heiss gesättigter Lösungen erhält man dieses Sulfat weiss; es schmeckt stark bitter; die durch Alkalien daraus abgeschiedene Base löst sich leicht im Ueberschusse und färbt sich augenblicklich tief dunkelbraun. Diese alkalische Lösung lässt beim Schütteln mit Chloroform die Base fallen, trübt sich jedoch nicht beim Kochen wie diejenige des Oxymorphins und reducirt sofort alkalisches Kupfertartrat, was bei Morphin nicht der Fall ist. Das Sulfat dieser Base, welche hier *Rhusiomorphin* heissen mag, ist in kaltem Wasser und in verdünnter Schwefelsäure reichlicher löslich als Oxymorphinsulfat; die neutrale Sulfatlösung des erstern färbt sich mit Eisenchlorid anfangs violett bis roth, dann braun. Auch mit Schwefelsäure und Zucker entsteht eine rothe, dann braune Färbung. Uebergiesst man das Rhusiomorphin mit Salpetersäure, so färbt es sich augenblicklich roth und gibt eine blutrothe Lösung. Die Auflösung seines Sulfates wird durch Berührung mit Chlor oder mit Bromdampf oder auf Zusatz von Kaliumbichromatlösung braunroth; in letzterem Falle entsteht zugleich ein Niederschlag.

Bei der Bereitung des Rhusiomorphins bleibt in der Mutterlauge auch Apomorphin gelöst; setzt man Ammoniak zu, so entsteht eine rothe Lösung, aus welcher auf Zusatz von Chloroform die obige Base krystallinisch ausgeschieden und Apomorphin mit schön blauer oder violetter Farbe vom Chloroform gelöst wird; man erhält diese Lösung beim Filtriren völlig klar; beim Verdunsten hinterlässt sie eine grüne in Ammoniak mit rother Farbe lösliche Masse.

Die Bildung des *Apomorphins* erfolgt unter Wasserabspaltung:

$$\underset{\text{Morphin}}{C^{17}H^{19}NO^3} - OH^2 = \underset{\text{Apomorphin}}{C^{17}H^{17}NO^2}$$

Durch den Einfluss der Schwefelsäure scheint immer nur wenig Apomorphin gebildet zu werden; besser gelingt dieses durch Salzsäure von ungefähr $1{,}123$ spec. Gew. (25 pC Chlorwasserstoff), wenn dieselbe in geschlossener Röhre während einiger Stunden bei 120° auf Morphin einwirkt.

Aus der verdünnten Flüssigkeit fällt man das Apomorphin mit überschüssigem Natriumbicarbonat, führt es durch Schütteln mit Aether oder Chloroform in Lösung über und erhält aus derselben durch Schütteln mit ein wenig Salzsäure krystallinisches Hydrochlorat, das aus heissem Wasser umkrystallisirt wird. Das Apomorphin wird durch Bicarbonate als weisse amorphe Masse aus seinen Salzlösungen ausgeschieden, färbt

Digitized by Google

sich aber an der Luft bald grün und löst sich dann mit blaugrüner Farbe in Alcohol, mit purpurner in Aether und reinem Benzol, mit blauer oder violetter Farbe in Chloroform. Auch das feuchte Hydrochlorat färbt sich grün, mit Eisenchlorid amethystroth, mit Molybdänsäure dunkelgrün. — Die Ausbeute an Apomorphin erreicht nicht erfernt den theoretischen Betrag. Die Einwirkung starker Säuren auf das Morphin beschränkt sich nicht auf Abspaltung nur eines Molecüls Wasser. Es findet wohl gleichzeitig Zusammenlagerung mehrerer Mol. Morphin statt, so dass auch andere, zum Theil theerartige Verbindungen und zwar in grösserer Menge als das Apomorphin gebildet werden. Bei schwächerer Einwirkung der Salzsäure auf Morphin entsteht Rhusiomorphin.

Das Apomorphin und seine Salze wirken nicht narkotisch wie das Morphin, sondern selbst bei hypodermatischer Anwendung brechenerregend.

Mit Wasser auf 180 bis 190° erhitzt, geht das Morphin zum Theil in ein rothbraunes amorphes Pulver über, zum Theil bleibt es in Lösung, welche beim Schütteln mit Chloroform dieses grün färbt. Die anfangs farblose Lösung setzt bald etwas Morphin ab, bräunt sich dann an der Luft sehr rasch und gibt beim Verdunsten einen grünlich braunen Rückstand, welcher nicht mehr die Reactionen des Morphins, aber auch nicht das Verhalten des Apomorphins oder des Rhusiomorphins darbietet.

Das Morphin ist eine Nitrilbase; in alcoholischer Lösung mit Jodäthyl auf 100° erhitzt, gibt es Krystalle der dem Jodammonium vergleichbaren Verbindung $C^{17}H^{19}(C^2H^5)NO^3J$. Ihre wässerige Lösung liefert durch Digestion mit Silberoxyd nach dem Eindampfen eine ätzende amorphe braune Masse, Aethylmorphiniumhydroxyd.

Geschichte. Schon im XVII. Jahrhundert wurden krystallinische Absätze aus Opiumpräparaten unter dem Namen *Magisterium Opii* beobachtet, BOYLE scheint sogar durch Kaliumcarbonat Morphin gefällt und mit Weingeist wieder aufgelöst zu haben. DEROSNE in Paris beschäftigte sich seit 1803 mit krystallisirten Stoffen aus Opium, hauptsächlich wohl Narcotin, ebenso seit 1805 SERTÜRNER, Apotheker in Eimbeck (Hannover). Diesem letztern glückte nicht nur die Entdeckung des Morphins, sondern er erkannte auch seine physiologische Wirkung und nannte es demgemäss Morphium. Indem SERTÜRNER schon 1811, aber nachdrücklicher erst im December 1816 dasselbe als „eine alkalische, salzfähige, dem Ammoniak sich zu-

Digitized by Google

nächst anschliessende Grundlage" bezeichnete, führte er mit aller Bestimmtheit den Begriff eines Alcaloïdes in die Chemie ein. Das Institut von Frankreich sprach ihm 1831 den MONTYON'schen Preis von 2000 Fr. zu „pour avoir reconnu la nature alcaline de la morphine et avoir ainsi ouvert une voie qui a produit de grandes découvertes médicales".

Die Reduction der Jodsäure durch Morphin entdeckte SÉRULLAS 1830; KIEFFER fand 1857, dass Ferridcyankalium in alkalischer Lösung bei Gegenwart von Morphin in Ferrocyankalium übergeht.

§ 140. MORPHINACETAT. — MORPHINUM ACETICUM.

Darstellung. 3 Th. Morphin, welche mit 15 Th. warmen Wassers angerieben sind, werden durch Zusatz von 2 Th. verdünnter Essigsäure (1,040 sp. G.) in Lösung gebracht und warm filtrirt. Gewöhnlich krystallisirt das Acetat beim Erkalten nicht sofort heraus; man lässt dann die Lösung in möglichst dünner Schicht freiwillig oder in Temperaturen von 60° bis 70° weiter verdunsten, aber auch unter diesen Umständen schiesst das Salz selten an, sondern bildet meistens eine übersättigte syrupdicke Auflösung, aus welcher zunächst kleine, schön entwickelte rhombische Octaëder von Morphinhydrat krystallisiren. Diese glänzenden Krystalle entstehen selbst wenn die Auflösung von Anfang an sauer gehalten wurde; war sie sorgfältig neutralisirt, so bleibt doch der theilweise Zerfall des Salzes in freies Morphin und Essigsäure keineswegs aus.

Indem die übersättigte Auflösung des Morphinacetates bei gewöhnlicher Temperatur zur Syrupsconsistenz eintrocknet, verliert sie allmählich das zum Bestehen des gewöhnlichen Acetates erforderliche Krystallwasser. Wenn man alsdann den Syrup mit ein wenig Wasser verdünnt, so erstarrt er zu einem Krystallbrei von Acetat, gemengt mit dem schon ausgeschiedenen freien Alcaloïd. Auch kann man die Krystallisation der angemessen concentrirten Acetatlösung, bevor sie zu wasserarm geworden ist, herbeiführen, indem man einige Körnchen trockenen Morphinacetates darauf streut, man unterscheidet sehr leicht die nach kurzer Zeit strahlenförmig anschiessenden Nädelchen des Salzes von den Octaëdern oder Pyramiden des Morphins. Bisweilen genügt es auch schon, den Syrup umzurühren, um die Krystallisation hervorzurufen. Das in dieser oder jener Weise fest gewordene Salz lässt man endlich in einer 60° nicht

Digitized by Google

übersteigenden Temperatur unter öfterem Auflockern vollständig trocknen. Indem man es dabei mit ein wenig sehr verdünnter Essigsäure besprengt, kann es wohl gelingen, noch etwas ausgeschiedenes freies Alcaloïd wieder in Lösung zu bringen, aber die Neigung des Salzes zur Trennung seiner Bestandtheile ist so gross, dass sich demselben, selbst wenn es sauer reagirt, immer freies Morphium beimengt.

Aus diesen Thatsachen geht hervor, dass ein rasches Eindampfen der Auflösung des Acetates höchstens im luftverdünnten Raume zweckmässig sein kann; aber selbst da ist der Zerfall des Salzes nicht ganz zu vermeiden. Anderseits ist aber doch Beschleunigung des Eintrocknens geboten, weil besonders die Auflösung des Acetates, ja sogar das trockene Salz sich an der Luft alsbald bräunlich zu färben beginnt, so dass es nicht leicht gelingt, dasselbe rein weiss zu erhalten. Bei raschem Eindampfen, auch nur im vollen Dampfbade gibt es viel Essigsäure ab und verwandelt sich wahrscheinlich zum Theil in Rhusiomorphin, wenigstens färbt sich ein braun gewordenes Morphinacetat mit Schwefelsäure, welcher man eine äusserst geringe Spur Salpetersäure beimengt, fast schwarz.

Man kann daher eigentlich behaupten, dass es in Wirklichkeit nicht möglich ist, richtig beschaffenes Morphinacetat herzustellen; dasselbe erscheint deshalb zur Anwendung weniger geeignet, als das weit beständigere und leicht krystallisirende Chlorwasserstoff-Morphin.

Zusammensetzung.			
	$C^{17}H^{19}NO^3$	285	$71_{,5}$
	$C^2H^4O^2$	60	$15_{,0}$
	$3\,OH^2$	54	$13_{,5}$
$C^2H^4O^2, C^{17}H^{19}NO^3 + 3\,OH^2$		399	$100_{,0}$

Eigenschaften. Sorgfältig dargestellt ist das Morphinacetat ein weisses oder doch nur schwach gelbliches, undeutlich krystallinisches Pulver, gewöhnlich aber amorph. Möglichst neutral löst es sich in 12 Theilen Wasser bei 15° und 3 Th. bei 100°; 18 Th. Weingeist von $0,_{830}$ sp. G. und 60 Th. Chloroform vermögen 1 Th. Acetat aufzulösen; freie Essigsäure erhöht die Löslichkeit des Salzes.

Durch kochenden Alcohol wird es zersetzt, so dass bei der Verdünnung mit Wasser Morphin niederfällt.

In Aether und Benzin löst es sich nicht. Wird die wässerige Lösung des Salzes im Wasserbade mehrmals zur Trockne verdampft, so geht die Essigsäure bei sechsmaliger bis achtmaliger Wiederholung des Versuches weg; das zurückbleibende Morphin ist aber braun. Längere Zeit aufbewahrte Auflösung färbt sich und lässt Morphin fallen.

Digitized by Google

Bleibt Morphinacetat in dünner Schicht ausgebreitet, mit Papier bedeckt in offener Schale ein Jahr lang in einem auf 12° bis 17° gehaltenen Raume an der Luft liegen, so verliert es alles Wasser und weiterhin allmählich auch die Essigsäure. In 6 Monaten betrug die Abnahme 14 pC, in 11 Monaten 22,6. Ueber Schwefelsäure erfolgt die Entwässerung in wenigen Tagen; dem trockenen Salze fehlt die Neigung, aus der Atmosphäre wieder Wasser aufzunehmen. Die Wasserabgabe erfolgt selbt bei Abschluss von Licht unter oberflächlicher Bräunung. Diese geht tiefer, wenn das Acetat auch nur einen Tag bei 100° verweilt, wobei es rasch 13 bis 14 pC Gewichtsabnahme zeigt.

Prüfung. In 40 Th. Wasser muss sich das essigsaure Morphin bis auf einen sehr geringen Rückstand auflösen, welcher sich als freies Alcaloïd erweisen soll. Die Auflösung muss neutral oder schwach sauer sein, die Reactionen des Morphins darbieten und darf weder Salzsäure noch Schwefelsäure enthalten. Das aus derselben durch Aetznatron gefällte Morphin ist im Ueberschusse der Lauge löslich. In neutraler Lösung des Acetates wird bei obiger Concentration durch Gerbsäure kein Niederschlag hervorgerufen, was bei Gegenwart anderer Alcaloïde, die hier in Frage kommen können, der Fall wäre; nur eine gesättigte neutrale Lösung wird durch Gerbsäure gefällt, aber ein Tröpfchen Essigsäure oder einer Mineralsäure vermag das Tannat wieder aufzulösen.

Vollkommene Neutralität dieses Acetates ist nicht so ganz leicht zu erreichen; gestattet oder verlangt man, dass es schwach nach Essigsäure rieche, so ist dadurch ein Gehalt an freiem Morphin nicht ausgeschlossen.

§ 140. MORPHINHYDROCHLORAT. — MORPHINUM HYDROCHLORICUM.

Dieses Salz wird vermittelst reiner Salzsäure von ungefähr 1,124 in derselben Weise dargestellt wie das Acetat; es krystallisirt in weissen Nadeln, welche erst bei 130° ihr Wasser vollständig abgeben.

Zusammensetzung:

	Morphin	285,10	75,19
	H Cl	36,15	9,17
	3 O H^2	54,10	14,14
$C^{17} H^{19} NO^3$, HCl + 3 OH^2		375,15	100,00

Eigenschaften. Das salzsaure Morphin löst sich sehr langsam in 20 Th. Wasser von 17° zu einer neutralen Flüssigkeit, aus welcher ein grosser Theil des Salzes durch concentrirte

Digitized by Google

Salzsäure abgeschieden werden kann. Bei Siedhitze ist schon das gleiche Gewicht Wasser zur Lösung ausreichend. 20 Th. Glycerin ($1{,}_{23}$ spec. Gew.), 40 Th. kalter Weingeist ($0{,}_{830}$) oder 10 Th. kochenden Weingeistes vermögen 1 Th. des Salzes aufzunehmen.

Das *Jodwasserstoffsäure-Salz* $C^{17}H^{19}NO^3HJ + 2OH^2$ ist in heissem Wasser leicht, in kaltem fast gar nicht löslich und krystallisirt besser als das Hydrochlorat.

Das *Sulfat des Morphins* $SO^4H^2(C^{17}H^{19}NO^3)^2 + 5OH^2$ ist schon in 2 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, auch in Weingeist löslich.

§ 141. CODEÏN.

Codeïn kommt in kleinasiatischem Opium bis zu ungefähr $^1/_3$ pC vor und ist auch in indischem, persischem und französischem Opium getroffen worden.

Darstellung. A. Eine Methode beruht darauf, dass diese Base bei der Abscheidung des Morphins vermittelst Salmiak aus der Auflösung in Calciumhydroxyd (p. 368) nicht mit niederfällt. Wird die vom Morphin abgegossene ammoniakalische Flüssigkeit eingeengt, so krystallisirt neben Salmiak salzsaures Codeïn, auch wohl noch etwas salzsaures Morphin und Pseudomorphin heraus. Aus der Lösung dieser Krystalle in heissem Wasser wird durch starke Natronlauge das Codeïn gefällt, getrocknet und aus Aether, zuletzt aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

B. Oder man concentrirt den wässerigen Auszug des Opiums unter Zusatz von Kreide und Chlorcalcium, verdünnt nach dem Aufkochen und Erkalten mit Wasser, filtrirt und verdampft zur Krystallisation. Die Krystalle, Hydrochlorate des Codeïns und Morphins, werden durch Pressen und Umkrystallisiren gereinigt, mit Ammoniak das Morphin gefällt und das Codeïn durch Eindampfen des Filtrates zur Krystallisation gebracht oder vermittelst Aetzlauge gefällt und aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt.

C. Eine dritte Darstellungsweise geht darauf aus, das Narcotin und Wachs des getrockneten Opiums vermittelst kochenden Aethers zu beseitigen, in welchen das vermuthlich als Meconsäuresalz vorhandene Codeïn nicht übergeht. Hierauf wird das Opium mit Wasser geknetet, welchem etwas Soda zugesetzt wird, um Codeïn und Thebaïn nebst dem Morphin aus ihren Salzen abzuschneiden, worauf das Opium wieder getrocknet und mit Aether ausgekocht wird. Derselbe nimmt die

Digitized by Google

beiden ersten Basen nebst Spuren der übrigen in noch kleineren Mengen vorhandenen auf. Der beim Abdampfen bleibende Rückstand der ätherischen Lösung wird mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und die Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt; das Codeïn wird hierbei nicht gefällt, sondern aus dem Filtrate wie oben gewonnen.

Zusammensetzung des aus Wasser krystallisirten Codeïns:

18 C	216		
21 H	21	299	94,32
N	14		
3 O	48		
OH^2	18	18	5,68
$C^{18}H^{21}NO^3 + OH^2$	317	317	100,00

In der Temperatur des Wasserbades verliert es sehr bald das Krystallwasser und schiesst aus Aether oder Schwefelkohlenstoff wasserfrei an. Seiner Zusammensetzung und seinem Verhalten nach ist das Codeïn als Methylmorphin aufzufassen: $C^{17}H^{18}(CH^3)NO^3$. Es ist ferner isomer mit dem nicht krystallisirbaren Alcaloïd der Pareirawurzel *(Chondodendron tomentosum* Ruiz et Pavon) und des Buchsbaumes.

Eigenschaften. Das Codeïn kann in sehr ansehnlichen, gut spaltbaren, oft octaëdrischen Krystallen von 1,30 spec. Gew. erhalten werden, welche dem rhombischen Systeme angehören. Das entwässerte Alcaloïd, welches frei an der Luft liegend keine Neigung zeigt, Wasser anzuziehen, krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in Formen, welche ebenfalls dem rhombischen System angehören, sich aber durch sphenoïdisch-hemiëdrische Ausbildung von den Krystallen des wasserhaltigen Codeïns unterscheiden. Die entwässerte Base schmilzt bei 150° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. In Wasser, das in vollem Sieden erhalten wird, erweicht das Codeïn und zertheilt sich bald in klare Tropfen, welche zum Theil an der Oberfläche schwimmen und bei langsamem Erkalten dort zu grossen Krystallen erstarren. Die wässerige Lösung schmeckt bitter, reagirt stark alkalisch und dreht die Polarisationsebene nach links. 80 Th. Wasser genügen bei 15° zur Auflösung von 1 Th. Codeïn, 17 Th. bei 100°. Die erstere wird durch verdünnte Alkalien nicht getrübt. Aether, Alcohol und deren Derivate, sowie auch Amylalcohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff lösen das wasserhaltige krystallisirte Codeïn reichlich, dagegen ist es wenig löslich in den leicht flüchtigen Ethanen, wie Petroleumäther, Ligroïn, Benzin. Aus den Lösungen krystallisirt das Alcaloïd sehr leicht; heiss gesättigte wässerige Lösung liefert bei langsamer Abkühlung gut ausgebildete Octaëder.

Digitized by Google

In wässeriger Codeïnlösung erzeugt Gerbsäure einen im Ueberschusse der letztern löslichen Niederschlag. Das Codeïn besitzt nicht die reducirenden Wirkungen des Morphins, es ruft in Jodsäurelösung und in der Mischung von Eisenchlorid und Ferridcyankalium keine Veränderungen hervor. Wässerige Codeïnlösung wird durch Chlorwasser und nachherigen Zusatz von Ammoniak braun gefärbt; durch Bromdampf werden gelbe Flocken von Bromcodeïn $C^{18} H^{20} Br NO^3$ gefällt und Jodwasser erzeugt, in der Codeïnlösung gelbe Trübung. Letztere Flüssigkeit entfärbt sich sehr bald, erneuter Zusatz von Jodwasser bewirkt wieder Trübung.

Von Salpetersäure ($1{,}_{20}$ sp. Gew.) wird Codeïn mit gelber Farbe aufgenommen. In reiner concentrirter Schwefelsäure löst sich das Codeïn ohne Färbung; erst in der Wärme wird die Lösung grün. Enthält die Säure Spuren von Eisen, so tritt schon in der Kälte eine schön blaue, wenn auch schwache Färbung ein, die in der Wärme in violett oder roth übergeht.

In concentrirter Schwefelsäure gelöstes Codeïn verhält sich einigermassen wie das Morphin, wenn man Zucker, Ammoniummolybdat oder Kaliumbichromat darauf streut. Wismutoxyd ruft eine mehr grüne als schwarze Färbung hervor und auf Titansäure, welche durch Morphin augenblicklich unter tief rothbrauner Färbung reducirt wird, ist Codeïn unter denselben Umständen von nur sehr geringer Wirkung.

Aus den neutralen Salzen der Schwermetalle werden durch wässerige Codeïnlösung die betreffenden Hydroxyde oder Oxyde abgeschieden; in Eisenchloridlösung entsteht hierbei keine blaue Färbung wie durch Morphin. In Sublimatlösung erfolgt auf Zusatz von wässeriger Codeïnlösung eine sehr reichliche Fällung; die Verbindung lässt sich aus Wasser und Weingeist krystallisiren; in Lösungen der Codeïnsalze wird hingegen bei einiger Verdünnung kein Niederschlag durch Sublimat erhalten. (Unterschied vom Morphin.)

Wenn gleiche Theile Jod und Codeïn, jedes in möglichst wenig Alcohol gelöst, zusammengegossen werden, so scheiden sich aus der Flüssigkeit nach einiger Zeit metallisch glänzende Krystalle von Jodcodeïn $C^{18} H^{21} NO^3 H J^3$ ab.

Trägt man fein gepulvertes Codeïn in heisse Salpetersäure von $1{,}_{06}$ spec. Gew. und erwärmt noch eben so lange, bis Ammoniak in einem Tropfen der Flüssigkeit eine reichliche Fällung hervorruft, so fallen nach der Neutralisation mit Ammoniak gelbe Flitter von *Nitrocodeïn* $C^{18} H^{20} (NO^2) NO^3$ heraus, welches mit Säuren krystallisirbare Salze liefert.

Die Salze des Codeïns selbst werden durch Ammoniak und kohlensaure Alkalien nicht gefällt, wohl aber wird die

Digitized by Google

Base durch Kali und Natron in öliger Form ausgeschieden, löst sich im Ueberschusse nur wenig auf und erstarrt nach kurzer Zeit. Die Codeïnsalze sind gut krystallisirbar; auch das Acetat erhält man leicht in grossen Prismen.

Mit verdünnter Salzsäure und Kaliumchlorat liefert das Codeïn krystallisirbares salzsaures Chlorcodeïn $C^{18}H^{20}ClNO^3, HCl$, mit rauchender Salzsäure gekocht hingegen salzsaures Chlorocodid:

$$C^{18}H^{21}NO^3 \cdot 2HCl = OH^2 \cdot C^{18}H^{20}ClNO^2, HCl,$$

aus dessen Auflösung das Chlorocodid durch Ammoniak gefällt werden kann. Unter Druck mit concentrirter Salzsäure erhitzt, spaltet sich das Codeïn in Chlormethyl und Apomorphinhydrochlorat:

$$C^{18}H^{21}NO^3 \cdot 2HCl = OH^2 \cdot CH^3Cl \cdot C^{17}H^{17}NO^2, HCl$$

Auch beim Erhitzen mit Schwefelsäure liefert das Codeïn etwas Apomorphin, hauptsächlich aber eine in Ammoniak mit blauer Farbe übergehende, in Chloroform nicht lösliche Base. Wirkt ein grosser Ueberschuss von Jodwasserstoff bei Gegenwart von Phosphor, so wird neben Jodmethyl eine andere, aber wie es scheint wenig beständige Base von der Formel des Morphins gebildet: $C^{18}H^{21}NO^3 \cdot HJ = CH^3J \cdot C^{17}H^{19}NO^3$

Wird Codeïnhydrochlorat mit concentrirter Chlorzinklösung kurze Zeit auf 180° erhitzt, so entsteht salzsaures *Apocodeïn*:

$$C^{18}H^{21}NO^3, HCl = OH^2 \cdot C^{18}H^{19}NO^2, HCl$$

Eisessig oder Essigsäureanhydrid liefern mit Codeïn leicht Acetylcodeïn:

$$C^{18}H^{21}NO^3 \cdot C^2H^4O^2 = OH^2 \cdot C^{18}H^{20}(C^2H^3O)NO^3$$

Geschichte. Das Codeïn ist 1832 von P. J. ROBIQUET entdeckt worden; der Name ist abgeleitet von *κώδεια*, Kopf, besonders der Mohnkopf.

§ 142. STRYCHNIN.

Das Strychnin ist auf die Familie der Loganiaceen beschränkt und findet sich bis zu $1\frac{1}{2}$ pC in den Samen von *Strychnos Ignatii* BERGIUS (Ignatiusbohnen), welche ausserdem $\frac{1}{2}$ pC Brucin enthalten. Strychnin kommt ferner vor in dem Holze, der Rinde, dem Fruchtfleische und in den Samen der *Strychnos Nux vomica* L, immer begleitet von Brucin. Die Samen (Brechnüsse, Krähenaugen) liefern bis $\frac{1}{2}$ pC Strychnin und bisweilen ebensoviel Brucin. In andern Strychnosarten scheinen beide Alcaloïde

Digitized by Google

in geringerer Menge vorhanden zu sein, so dass zur Darstellung derselben das billigste Material, die Brechnüsse, dient.

Darstelluug. Dieselben werden mit heissem Wasser aufgeweicht, zerquetscht und zum Brei zerrieben oder geraspelt, dann mit Weingeist ausgekocht, dessen Menge und Stärke so zu berechnen ist, dass auf 100 Th. Brechnüsse 500 Th. Weingeist von $0{,}952$ sp. G. (33 Gewichtsprocente Alcohol) kommen. Nach dem Coliren und Pressen wird dieselbe Behandlung noch zweimal wiederholt, der Weingeist der gesammten Flüssigkeit abdestillirt und dieselbe bis zu 100 Th. concentrirt. Man tropft nun eine Auflösung von 2 Th. Bleizucker oder so viel zu, bis kein Niederschlag mehr entsteht, filtrirt ab, concentrirt auf 50 Theile und mischt Natronlauge bis zu deutlich alkalischer Reaction bei.

Nach öfterem Umrühren während einiger Tage sammelt man den Absatz, wascht ihn mit wenig Wasser, trocknet und kocht ihn mit Weingeist von $0{,}864$ sp. G. (74 Gew.-Proc.) dreimal aus. Von den vereinigten Auszügen wird der Weingeist abdestillirt, so dass 2 Th. Flüssigkeit übrig bleiben, aus welcher sich das Strychnin alsbald absetzt. Die abzugiessende Flüssigkeit enthält das Brucin; man befreit die Strychninkruste davon, indem man sie mit Weingeist von $0{,}952$ sp. G. auf ein Filtrum spült und mit demselben nach und nach auswascht, bis das Filtrat durch Salpetersäure nicht mehr roth gefärbt wird, worauf man das Strychnin noch aus kochendem Weingeist von $0{,}834$ sp. G. umkrystallisirt.

Um das *Brucin* aus den weingeistigen Flüssigkeiten zu gewinnen, dampft man sie mit 2 Th. Kaliumdioxalat und etwas Thierkohle zur Trockne ein, zerreibt den Rückstand in der Kälte, wo möglich bei 0°, mit seinem vierfachen Gewichte absoluten Alcohols und wascht ihn auf dem Filtrum mit solchem, bis derselbe farblos abläuft. Das nun auf dem Filtrum gebliebene Brucinoxalat löst man in warmem Wasser, verjagt den Weingeist vollständig, fügt 1 Th. gebrannte Magnesia bei und digerirt einige Tage lang. Dem Niederschlage wird nach dem Abgiessen der Flüssigkeit das Brucin vermittelst Weingeist von $0{,}830$ sp. G. (87 Gew.-Proc.) entzogen und die Lösung zum Verdunsten hingestellt. Das Brucin scheidet sich anfangs in öliger Form aus, krystallisirt aber in kurzer Zeit.

Zusammensetzung.				
	21 C	252	$75{,}145$
	22 H	22	$6{,}159$
	2 N	28	$8{,}138$
	2 O	32	$9{,}158$
Strychnin $C^{21}H^{22}N^2O^2$		334	$100{,}000$

Digitized by Google

Eigenschaften. Das Strychnin krystallisirt aus Weingeist in vierseitigen Säulen des rhombischen Systems; es bildet kein Hydrat und ist in kleinen Mengen bei sehr vorsichtiger Erhitzung unzersetzt schmelzbar, sogar auf sehr geringe Entfernungen sublimirbar. In Chlorcalciumlösung von $1{,}346$ sp. G. sinken luftfreie Strychninkrystalle bei 25° unter. Das Strychnin löst sich in 2500 Th. kochenden Wassers auf; nach dem Erkalten auf 20° krystallisiren dünne Blättchen heraus und die Auflösung enthält nun noch in 6300 Theilen 1 Th. Strychnin. Sie schmeckt noch bei hundertfacher Verdünnung mit Wasser deutlich bitter. Die gesättigte wässerige Auflösung des Strychnins reagirt alkalisch und wird reichlich gefällt durch Gerbsäure, Bromdampf, Jod in Jodkalium, Jodkalium-Jodquecksilber, getrübt durch Jodwasser; Picrinsäure liefert nach kurzer Zeit Kryställchen. Sublimatlösung, Chlorwasser, Kaliumdichromatlösung rufen keine Fällung hervor.

Durch wässerige Strychninlösung wird in der Wärme aus Eisenchlorid Hydrat ausgeschieden, ohne dass eine Färbung eintritt.

Am reichlichsten löst sich das Strychnin in Chloroform auf, bei 15° genügen schon 6 Theile des letztern, um 1 Th. der Base aufzunehmen. 1 Theil wird ferner gelöst von 12 Th. kochendem Weingeist von $0{,}833$ sp. G., erfordert aber in der Kälte schon 160 Th. desselben; von heissem Terpenthinöl wird es ebenfalls reichlich aufgenommen. In allen andern Flüssigkeiten ist das Strychnin nur wenig löslich; bei 17° erfordert es z. B. bis 170 Th. Benzol, 185 Th. Amylalcohol, 300 Glycerin von $1{,}24$ sp. G., 485 Schwefelkohlenstoff, 1250 Aether und ist auch nur sehr wenig löslich in Petroleumbenzin und Ligroïn.

In alcoholischer Lösung dreht das Strychnin die Polarisationsebene nach links; sein Drehungsvermögen ist verhältnissmässig geringer in den Salzen.

Strychnin wird von Salpetersäure ($1{,}2$ sp. G.) mit gelblicher, in der Wärme deutlicherer Farbe gelöst, von concentrirter Schwefelsäure in der Kälte ohne alle Färbung; erst beim Erwärmen tritt gelbbraune Färbung ein. Ebenso verhalten sich die Strychninsalze, sofern ihre Säure nicht besonders in Betracht kommt.

Werden gewisse Verbindungen, die geneigt sind, Sauerstoff abzugeben, mit der Lösung des Strychnins in mässig concentrirter Schwefelsäure in Berührung gebracht, so entsteht eine rasch wieder verschwindende blauviolette Färbung; man nimmt am besten die gewöhnlicheSäure, mit $^1/_5$ Wasser verdünnt, jedenfalls eine Schwefelsäure, von nicht weniger als $1{,}64$ specifischem Gewicht. Die Wahl des Oxydationsmittels ist keineswegs gleich-

Digitized by Google

gültig; am zweckmässigsten ist es, Kaliumdichromat anzuwenden.

Reibt man Ceroxyduloxyd mit Schwefelsäure an und streut das Strychnin darauf, so wird die Färbung anfangs mehr blau als violett und geht nicht ganz augenblichlich in dauerndes Gelbroth über.

Wird eine nicht allzusehr verdünnte Auflösung von Strychninsalz mit Kaliumdichromat (weniger gut mit neutralem Chromat) versetzt, so fällt fast alles Alcaloïd als krystallinischer Niederschlag von Strychninchromat heraus, welcher, noch etwas feucht in concentrirte Schwefelsäure gebracht, die Reaction am schönsten darbietet. Es gibt kein Mittel, die für Strychnin höchst bezeichnende blaue Verbindung abzuscheiden, welche hierbei vorübergehend auftritt. Auch wenn die Auflösung des Strychninchromates auf Papier eingetrocknet auf Schwefelsäure gelegt wird, verschwindet die prachtvolle violette Färbung sehr rasch wieder. Unter allen andern Alcaloïden verhält sich nur das Curarin ähnlich, welches in dem südamericanischen Pfeilgifte Curare vorkommt. Doch wird ein etwas verdünnter wässeriger Auszug dieser Substanz durch Kaliumdichromat nicht mehr gefällt. Auch bildet das aus concentrirteren Auflösungen zu gewinnende Curarinchromat nnr einen amorphen Niederschlag, welcher sich in concentrirter Schwefelsäure abweichend vom Strychninchromat oft mit rein blauer Farbe auflöst.

Wismutoxydhydrat, Molybdänsäure, Titansäure werden durch Strychnin unter den bei Morphin angegebenen Umständen nicht verändert. So wenig löslich auch das Strychninchromat ist, so erzeugt doch Picrinsäure in seiner wässerigen Auflösung noch eine Fällung; man bedient sich daher besser dieser Säure, wenn es sich um die Abscheidung geringster Mengen des Alcaloïdes handelt. Das picrinsaure Strychnin, etwas abgewaschen und an der Luft getrocknet, ist gelb, gibt aber mit concentrirter Schwefelsäure eine *farblose Auflösung*, welche, mit einigen Körnchen Kaliumdichromat bestreut, die Violettfärbung so gut wie irgend ein anderes Strychninsalz darbietet; sie geht bald in lange dauerndes Gelbroth über. Dieses Verfahren erlaubt, die Reaction mit Hülfe des Picrinsäure-Salzes zu beliebiger Zeit anzustellen.

Chromsaures Strychnin dagegen verliert im Sonnenlichte augenblicklich die schön gelbe Farbe und wird auch im Dunkeln allmählich braun; allerdings behält es trotzdem noch während einiger Zeit die Eigenschaft, mit Schwefelsäure die Violettfärbung zu zeigen, büsst sie aber zuletzt ein. Ausserdem ist das chromsaure Strychnin in Säuren, z. B. in verdünnter Essig-

Digitized by Google

säure nicht unbedeutend löslich. Es kann aus heisser Essigsäure von $1{,}040$ sp. G. in sehr schönen rothgelben Octaëdern und Würfeln des regulären Systems erhalten werden, welche für dieses Alcaloïd einigermassen bezeichnend sind.

Wird ein Körnchen Strychnin oder Strychninsalz mit Salzsäure ($1{,}12$ spec. Gew.) gekocht, so zeigt sich keine Veränderung; gibt man aber eine Spur Salpeter oder Salpetersäure in die kochende Flüssigkeit, so wird sie gelb, dann blutroth. Verfährt man in umgekehrter Reihenfolge, d. h. setzt man zu der Lösung des Strychnins in Salpetersäure etwas Chlorid oder Salzsäure, so bleibt die Rothfärbung aus. Aber am schönsten und mit noch sehr geringen Mengen wird sie erhalten, wenn man Strychninnitrat oder seine Auflösung mit Salzsäure allmählich zum Kochen erhitzt. Diese Färbung kann nicht wohl mit derjenigen verwechselt werden, welche Salpetersäure und Brucin zeigen. Wird nämlich die durch Salzsäure geröthete Strychninnitratlösung sehr gelinde in offenem Schälchen erwärmt, so verblasst sie nicht wie die entsprechende Brucinlösung in gelb, sondern bleibt lange rosenroth oder wird braun. Setzt man nun ein Tröpfchen Zinnchlorür zu, so entsteht bei Gegenwart reichlicher Mengen Strychnin ein gelber Niederschlag, in keinem Falle aber die prachtvoll violette Färbung, welche durch Brucin unter diesen Umständen hervorgerufen wird.

Wenn kalt gesättigte Lösung von Strychnin in Alcohol mit alcoholischer Lösung von gelbem Schwefelammonium vermischt wird, so scheiden sich grosse gelbrothe Nadeln, $(C^{21}H^{22}N^2O^2)^2S^6H^2$ ab, welche auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die weingeistige Strychninlösung erhalten werden können, sich aber in letzterem Falle weniger beständig zeigen. Durch Säuren werden dieselben unter Abscheidung öliger, durchdringend riechender Tropfen (S^6H^2 ?) und Bildung eines Strychninsalzes zersetzt.

Aus den wässerigen Auflösungen der Strychninsalze wird ein weisser krystallinischer Niederschlag erhalten durch Schwefelcyankalium und Alcalien, ein grüngelblicher durch Kaliumferricyanid, ein weisser amorpher durch Chlorwasser oder Bromdampf. Der letztere löst sich wieder auf, wenn man Ammoniak zusetzt und erwärmt. Ausserdem werden die Strychninsalzauflösungen gefällt durch diejenigen Reagentien, welche in der wässerigen Strychninlösung Niederschläge hervorrufen.

Wird gepulvertes Strychnin mit Jodmethyl übergossen, so erwärmt es sich und geht nach mehrstündiger Einwirkung im Wasserbade in Strychninmethylammoniumjodid $C^{21}H^{21}N^2O^2.CH^3.HJ$

Digitized by Google

über, welches aus heissem Wasser umkrystallisirt werden kann. Nimmt man aus demselben durch Digestion mit feuchtem Silberoxyd das Jod weg, so erhält man das in Wasser leicht lösliche gut krystallisirende Hydrat des *Strychninmethylammoniumhydroxyds* (Strychninmethyliumhydroxyds):

$$2\,(C^{21}H^{21}N^2O^2.CH^3.HJ) \cdot OH^2 \cdot Ag^2O = 2\,AgJ \cdot 2\,(C^{21}H^{22}N^2O^2.CH^3.OH)$$

Strychninmethyliumhydroxyd

Letzteres fällt aus manchen Salzen der Schwermetalle Oxyde oder ihre Hydrate, aus Alaunlösung die Thonerde.

Kocht man Strychninsulfat mit Kaliumnitrit in wässeriger Lösung, bis kein Stickgas mehr entweicht und setzt Ammoniak zu, so fallen Flocken nieder, welche in kochendem Weingeist gelöst, nach dem Erkalten gelbe Krystalle von *Oxystrychnin* $C^{21}H^{28}N^2O^6$ und hernach rothe von *Bioxystrychnin* $C^{21}H^{28}N^2O^7$ liefern.

§ 143. STRYCHNINNITRAT. — STRYCHNINUM NITRICUM.

Darstellung. Man reibt 7 Th. Strychnin mit 50 Theile heissem Wasser an und fügt nach und nach gegen 5 Th. Salpetersäure von 1,185 spec. Gew. bei, oder so viel als erforderlich ist, um das Strychnin in Lösung zu bringen. Nach dem langsamen Erkalten schiessen lange Nadeln des neutralen Nitrates an; die Mutterlauge liefert bei vorsichtigem Eindampfen noch mehr davon.

Zusammensetzung:	Strychnin	334	84,113
	NO^3H	63	15,87
	$C^{21}H^{22}N^2O^2.NO^3H$	397	100,000

Eigenschaften. Das Strychninnitrat ist luftbeständig und zersetzt sich erst bei Temperaturen über 140°. Zur Auflösung desselben sind erforderlich 80 Th. Wasser von 17°, 3 Th. bei 100°, 88 Th. Weingeist (0,83) bei 17° und 2 bei 75°. 30 Th. entwässertes Glycerin vermögen 1 Th. Strychninnitrat bei 17° aufzulösen. In Aether und Schwefelkohlenstoff ist es unlöslich.

Die wässerige Auflösung desselben zeigt zu Reagentien das in § 142 angegebene Verhalten; Alkalien erzeugen darin Niederschläge der wasserfreien Base, die sich im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht auflösen. Kocht man ein Körnchen Strychninnitrat, seine Lösung oder einen mit dieser getränkten Papierstreifen mit Salzsäure von ungefähr 1,12 spec. Gew., so

Digitized by Google

färbt sich die Flüssigkeit schön roth. Wenn man daher in kochende Salzsäure, welche durch Indigo schwach blau gefärbt ist, Strychninnitrat einträgt, um die Salpetersäure nachzuweisen, so tritt nach Zerstörung des Indigos jene blutrothe bald in braun übergehende Farbe auf, sofern man nicht sehr lange kocht.

Wenn man Strychninnitrat mit concentrirter Schwefelsäure übergiesst, schüttelt und eine gesättigte Auflösung von Eisenvitriol darauf fliessen lässt, so kommt nicht die dunkle Zone zum Vorschein, welche für Nitrate sonst so sehr bezeichnend ist. Eine gesättigte Lösung des Strychninnitrats wird auf Zusatz von gleich viel concentrirter Schwefelsäure braun, lässt aber, nach der Abkühlung mit Eisenvitriollösung überschichtet, eben so wenig jene schwarze Zone erkennen.

Mischt man Salpetersäure mit concentrirter Schwefelsäure und schiebt in das (durch die Säure an der Wand nicht benetzte) Rohr einen befeuchteten Streifen Jodkalium-Stärkepapier, so wird durch die sich nun entwickelnde salpetrige Säure oder Untersalpetersäure Jod frei und man erhält blaue Jodstärke. Führt man jedoch diesen Versuch mit Strychninnitrat aus, so zeigt das Papier keine blauen Flecke. Wohl aber lassen sich dieselben hervorrufen, wenn man noch ein Stückchen Kupferdraht in die Schwefelsäure bringt, welche das Strychninnitrat enthält und im Wasserbade erwärmt. Die Salpetersäure des Strychninnitrates lässt sich vermittelst derselben Jodstärke-Reaction nachweisen, wenn man ein Körnchen des trocknen Salzes in einem Glasrohre erhitzt, in welchem ein feuchter Streifen Jodkalium-Stärkepapier steckt. Auch mit Hülfe von Brucin erhält man die für Salpetersäure bezeichnende Rothfärbung, wenn man dasselbe zu der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung des Strychninnitrats gibt und schwach erwärmt.

Die genaueste Prüfung auf Salpetersäure jedoch erzielt man durch Zerlegung des Salzes mit Natronlauge; im Filtrate kann die Salpetersäure in beliebiger Art nachgewiesen werden.

Auch zur directen Prüfung mit Schwefelsäure und Kaliumchromat eignet sich das Strychninnitrat nicht gut. Es ist besser, seine Auflösung mit Picrinsäure zu fällen, wie oben § 142 angegeben, und die characteristische Farbenreaction mit dem Picrat auszuführen.

Das gut krystallisirbare Strychninsulfat $SO^4H^2(C^{21}H^{22}N^2O^2)^2 + 7\,OH^2$ ist weit reichlicher löslich als das Nitrat; in Lösung trennt es sich leicht in freie Base und saures Salz. Das Strychninacetat krystallisirt sehr leicht, verliert aber bei wiederholtem Abdampfen der wässerigen Lösung die meiste Essigsäure.

Digitized by Google

Geschichte. Das Strychnin wurde zuerst 1818 von PELLETIER und CAVENTOU aus den Ignatiussamen, dann aus den Stychnossamen (Nux vomica) und der sogenannten falschen Angosturarinde (von *Strychnos Nux vomica*), so wie auch aus dem javanischen Pfeilgifte von *Strychnos Tieuté* LESCHENAULT erhalten. Jene Rinde hatte man irrigerweise von *Brucea antidysenterica* MILL., einer abessinischen Xanthoxylee, abgeleitet und deshalb das neben Strychnin darin bis zu 2 pC vorkommende Alcaloïd *Brucin* benannt.

Der Apotheker EUGEN MARCHAND in Fécamp entdeckte 1843 die prachtvolle Reaction, welche mit concentrirter Schwefelsäure zerriebenes Strychnin bei der Berührung mit Bleihyperoxyd zeigt. OTTO ersetzte 1847 letzteres durch Kaliumbichromat.

§ 144. BRUCIN.

Nach der bei Strychnin angegebenen Darstellungsweise gewinnt man das Brucin durch Auflösen in kochendem Wasser in weissen federartigen Krystallen $C^{23}H^{26}N^2O^4 + 4\,OH^2$, welche bei 130° schmelzen und nach und nach ihr Krystallwasser verlieren. Sie lösen sich in ungefähr 150 Th. kochenden Wassers; bei anhaltendem Kochen des Brucins mit Wasser, besonders mit alkalischem, erleidet es Zersetzung.

Die von dem Hydrat abgegossene wässerige Lösung des Brucins reagirt alkalisch und schmeckt sehr bitter. Chromsaures Kalium, Schwefelcyankalium erzeugen darin keine Niederschläge, wohl aber Picrinsäure und Sublimat; lässt man auf die wässerige Brucinlösung Bromdämpfe fallen, so färbt sie sich vorübergehend roth. Erwärmt man in einem Schälchen eine Auflösung von Quecksilberoxydulnitrat in dünner Schicht schwach im Wasserbade und gibt wässerige Brucinlösung dazu, so tritt vom Rande her allmählich schön rothe beständige Färbung ein, welche selbst durch langsames Eintrocknen nicht aufgehoben wird. Kein anderes der hier in Betracht kommenden Alcaloïde verhält sich so.

Auflösungen von Brucinsalzen werden durch chromsaures Kalium und Schwefelcyankalium krystallinisch gefällt; ersterer Niederschlag löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit braunrother Farbe, welche nicht mit derjenigen des Strychninchromates verwechselt werden kann. Diese letztere Reaction (p. 386) tritt noch deutlich auf, selbst wenn nur 1 Th. Strychnin neben 30 Th. Brucin vorhanden ist. Anderseits lässt sich Brucin neben Strychnin durch wenig Salpetersäure erkennen, in welcher sich das Brucin mit blutrother, rasch in gelbroth, dann in gelb

Digitized by Google

sich nur noch amorphes Veratrin aus. Man nimmt daher die Krystalle sofort heraus und wascht sie mit wenig Weingeist ab, worin sie weniger löslich sind als das amorphe Alcaloïd. Es bleibt fraglich, ob sie im übrigen mit letzterem übereinkommen.

Das Veratrin bewirkt heftige Reizung der Nasenschleimhäute und der Augen, so dass bei der Beschäftigung mit demselben die grösste Vorsicht geboten ist.

Die geringen Mengen von *Sabadillin* und *Sabatrin*, zwei neben Veratrin im Sabadillsamen angegebenen, nicht giftigen Alcaloïden, bleiben bei dem obigen Verfahren in Lösung, da sie durch Ammoniak nicht niedergeschlagen werden.

Zusammensetzung. Eines der Alcaloïde des Sabadillsamens, für welches der Name *Veratrin* beizubehalten wäre, entspricht der Formel $C^{37}H^{53}NO^{11}$, ein anderes, das *Cevadin*, der Formel $C^{32}H^{49}NO^{9}$, ein drittes amorphes Alcaloïd, das *Cevadillin*, wird ausgedrückt durch $C^{34}H^{53}NO^{8}$. Die bisher für Veratrin ermittelte Zusammensetzung hatte sich, wie es scheint, immer auf Gemenge bezogen. Alle Angaben über „Veratrin" bedürfen noch weiterer Klarstellung.

Eigenschaften. Das Veratrin im obigen Sinne ist nicht krystallisationsfähig; das krystallisirte sogenannte Veratrin ist wohl meist Cevadin. Die Form der aus Weingeist angeschossenen Krystalle ist nicht zu bestimmen; sie verlieren bald ihre Durchsichtigkeit, obwohl sie kein Wasser enthalten. Da es nur bei besonderer Sorgfalt gelingt, dieselben darzustellen, so findet man das Alcaloïd imHandel nur als amorphes weisses Pulver. In kochendem Wasser verlieren die Krystalle ihre Form, noch mehr backt das gewöhnliche Veratrin zusammen, doch ohne eigentlich zu schmelzen. Trocken erhitzt schmilzt das krystallisirte Alcaloïd bei 205°, unreineres aber weit niedriger, käufliches Veratrin zwischen 150° und 155°.

Von heissem Wasser, welches man anhaltend mit pulverigem, nicht zusammengebackenem käuflichen Veratrin schüttelt, zuletzt kocht, wird so wenig aufgenommen, dass 1560 Theile der Lösung nur 1 Th. Veratrin enthalten. Dieselbe schmeckt nicht bitter, sondern rein scharf, den Schlund stark zusammenziehend und färbt rothes Lakmuspapier nur langsam blau.

Auf Zusatz von Tannin und Jodkalium-Jodquecksilber entstehen geringe Fällungen in dieser Veratrinlösung, Picrinsäure erzeugt darin nur eine leichte Trübung.

Käufliches Veratrin löst sich reichlich in Weingeist und Chloroform, etwas weniger leicht in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Amylalcohol, noch weniger in Glycerin, Petroleum-

Digitized by Google

benzin, Ligroïn und Petroleumäther; keine dieser Lösungen liefert in der Regel Krystalle. Die weingeistige Lösung reagirt stark alkalisch und dreht die Polarisationsebene nicht.

In concentrirter Schwefelsäure ballt sich das Veratrin zusammen, nimmt rein gelbe Farbe an, welche bald in rothgelb, dann in roth mit violettem Schein übergeht und endlich schwindet. Zerreibt man das Veratrin mit der Säure in einem Glasschälchen, so zeigt die gelbe oder gelbrothe Auflösung von oben betrachtet prächtig grünlichgelbe Fluorescenz, welche bei Verdünnung mit concentrirter Schwefelsäure noch deutlicher hervortritt. Wie alle derartigen Färbungen geht auch diese Fluorescenz sehr weit; 1 Th. Veratrin in 500 000 Th. concentrirter Schwefelsäure gibt eine deutlich fluorescirende und in 4 cm dicker Schicht stark und dauernd roth gefärbte Lösung, welche sogar noch beträchtlich weiter verdünnt werden kann, ohne jene Eigenschaften zu verlieren. Bei Verdünnung bis zu 1 Million ist immer noch eine röthliche Färbung zu bemerken. Sobald die Schwefelsäurelösung des Veratrins in roth übergeht, verändert sich auch die Fluorescenz, wird etwas weniger auffallend und verschwindet endlich. Auch die rothe Salzsäurelösung des Veratrins fluorescirt nicht so stark als die gelbe Lösung in Schwefelsäure. Verdünnt man diese letztere Auflösung oder auch die schon roth gewordene mit Wasser, so erhält man eine rein gelbe, schwächer fluorescirende Flüssigkeit, wenn aber die Schwefelsäurelösung des Veratrins tagelang gestanden hat, so liefert sie mit Wasser eine rothe Flüssigkeit, deren Farbe sehr beständig ist.

Wird Rohrzucker auf Schwefelsäurelösung des Veratrins gestreut, so nimmt das Gemenge gelbe, dann grüne, endlich *prachtvoll blaue* Farbe an, welche langsam in roth oder grau verblasst. Die Farbenfolge dieser für das Veratrin bezeichnendsten Reaction ist etwas verschieden, je nachdem man zuerst das Alcaloïd mit der concentrirten Säure zerreibt und dann Zucker aufstreut oder das Alcaloïd schon gemischt mit dem fünffachen Gewichte Zucker in der Säure einrührt. Liegt das Alcoloïd nicht rein vor, so tritt die blaue Farbe nicht auf. *Jervin* verhält sich zu Schwefelsäure und Rohrzucker wie das Veratrin, nicht aber das *Veratroïdin*, welches dunkelbraun gefärbt wird.

Auflösungen der Veratrinsalze zeigen anfangs rein bittern Geschmack, worauf sich erst die brennende Schärfe entwickelt, welche die wässerige Lösung des Alcaloïdes ohne Bitterkeit darbietet.

Digitized by Google

Eine wässerige Auflösung von 1 Th. neutralem Veratrin-Chlorhydrat, in 16 Theilen einen Theil des Salzes enthaltend wird durch Platinchlorid gefällt, aber der Niederschlag löst sich auf, wenn ein gleiches Volum Weingeist oder ungefähr 10 Volumen Wasser zugesetzt werden. Durch Gerbsäurelösung wird jene Veratrinchlorhydrat-Lösung gefällt, aber nicht mehr bei erheblich grösserer Verdünnung, auch ist das gerbsaure Tannin im Ueberschusse der Gerbsäure löslich, weniger in Salzsäure. Durch Natron wird Veratrin aus seinen Salzlösungen gefällt, aber von einer grössern Menge verdünnter Natronlauge (ungefähr $1{,}07$ spec. Gew.) leicht klar aufgenommen. Zu Schwefelsäure und Salzsäure verhalten sich die Veratrinsalze wie die freie Base.

Wird käufliches Veratrin aus saurer Lösung in der Kälte durch Ammoniak gefällt, so löst es sich beim Auswaschen mit Wasser allmählich auf, scheidet sich aber bei Siedhitze, sowie auch beim Abdunsten des Ammoniaks, amorph ab und geht nach völligem Erkalten beim Schütteln wieder in Lösung. Bei einer gewissen Concentration der wässerigen Auflösung, besonders bei Gegenwart von wenig Salmiak, können durch Ammoniak feine Nadeln ausgefällt werden. Hiernach ist das Alcaloïd in heissem und in ammoniakalischem Wasser weniger löslich als in kaltem und reinem Wasser.

In rauchender Salzsäure und in solcher von ungefähr $1{,}13$ sp. Gew. löst sich das Veratrin ohne Färbung; erstere nimmt beim Stehen, letztere beim Erwärmen dunkelrothe Farbe an, welche selbst nach Jahr und Tag nicht verschwindet und sich auch beim Eindampfen zur Trockne erhält. Sättigt man eine Auflösung des Veratrins in Chloroform mit wasserfreiem Chlorwasserstoff und schüttelt mit Wasser, so enthält letzteres nunmehr das Salz einer neuen, sehr schwachen Base, die durch Ammoniak in grau-grünlichen Flocken ausgeschieden wird und ebenso wenig krystallisirt wie ihre Salze. In concentrirter Schwefelsäure löst sich diese Base mit violetter Farbe.

Das oben erwähnte Veratroïdin ertheilt schon kalter, mässig concentrirter Salzsäure röthliche Färbung, welche aber in der Wärme verschwindet. Jervinlösung in Salzsäure wird beim Erwärmen gelb.

Durch ätzende Alkalien wird das Veratrin in eine neue Base, *Verin* $C^{28}H^{45}NO^{8}$ und Dimethylprotocatechusäure $C^{6}H^{3}\begin{cases}O\,(CH^{3})\\O\,(CH^{3})\\COOH\end{cases}$ gespalten; letztere ist schon unter dem Namen Veratrumsäure direct aus Sabadillsamen erhalten worden.

Digitized by Google

Das oben erwähnte Cevadin lässt sich in gleicher Art zerlegen in Cevin $C^{27}H^{43}NO^8$ und Methylcrotonsäure (Cevadinsäure) $C^3H^4(CH^3)COOH$.

Die *Prüfung* des Veratrins auf andere Alcaloïde kann sich zunächst darauf stützen, dass es bei kurzem Aufkochen mit Wasser an dasselbe nur sehr wenig abgibt; die oben erwähnten Reagentien dürfen im Filtrate nur Spuren von Alcaloïd anzeigen. Manche andere Alcaloïde würden so reichlich in Wasser übergehen, dass sie entweder beim Erkalten auskrystallisiren oder z. B. mit Picrinsäure sogleich oder nach kurzer Zeit deutliche Niederschläge liefern würden. In verdünnter Essigsäure muss das Veratrin vollkommen löslich sein; das durch Aetzlauge aus dieser Flüssigkeit gefällte Veratrin wird nach reichlichem Zusatz von Lauge fast klar aufgelöst.

Geschichte. MEISSNER stellte Anfangs 1819 einen basischen Stoff aus dem Sabadillsamen dar und nannte ihn Sabadillin, da ihm Veratrin nicht passend erschien, bevor dieselbe Substanz auch in Veratrum album aufgefunden sei. MEISSNER veröffentlichte seine im Februar 1819 abgeschlossene Arbeit erst 1821 und führte bei dieser Gelegenheit den Ausdruck *Alcaloïde* in die Wissenschaft ein. Ohne MEISSNER's Untersuchung zu kennen, fanden auch PELLETIER und CAVENTOU im Juli 1819 „Veratrin" im Sabadillsamen auf, dessen Stammpflanze damals *Veratrum officinale* SCHLECHTENDAL hiess; die französischen Chemiker machten ihre Entdeckung schon im August 1819 bekannt. G. MERCK gelang es 1855, ein krystallisirtes Alcaloïd (Cevadin?) aus Sabadilla darzustellen. 1832 machte zuerst OSSIAN HENRY auf das Verhalten des Veratrins zu Schwefelsäure aufmerksam; WEPPEN ermittelte 1874 die prachtvolle Reaction mit Zucker und Schwefelsäure. Dass Veratrin in der Wärme durch Salzsäure roth gefärbt wird, fand TRAPP in Petersburg 1862. WRIGHT und LUFF zeigten 1878, dass das käufliche Veratrin ein Gemenge ist.

§ 146. ATROPIN.

Atropin ist in *Atropa Belladonna* L bis zu etwas mehr als $^1/_2$ pC, auf getrocknete Wurzel, Blätter, Früchte oder Samen bezogen, enthalten. Die Darstellung gelingt am besten aus der Wurzel; obwohl oberirdische Theile der Pflanze oft etwas

Digitized by Google

reicher an Alcaloïd sind, wird dessen Abscheidung durch die Gegenwart anderer Stoffe hier mehr erschwert. Ob das Alcaloïd der *Datura*-Arten, *Daturin*, mit dem Atropin identisch ist, bleibt noch zu beweisen übrig.

In Belladonna ist dasselbe in Form eines leicht in Wasser übergehenden Salzes vorhanden; man zerquetscht 4 Th. der frischen, blühenden Pflanze oder nur der Wurzel mit Wasser, presst ab und zieht den Presskuchen nochmals mit Wasser aus, worauf die Flüssigkeit auf 1 Th. eingedampft und colirt wird. Nachdem sie mit dem doppelten Volum Weingeist von $0{,}830$ sp. Gew. öfters durchgeschüttelt einen Tag gestanden, wird sie klar abgegossen, mit Natron alkalisch gemacht, durch nochmaliges Stehen wieder geklärt, hierauf mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt und durch Destillation vollständig vom Weingeiste befreit. Dem schwach alkalisch gemachten Rückstande entzieht man durch anhaltendes Schütteln mit wiederholt erneuertem Aether das Atropin und gewinnt dasselbe nach dem Verdunsten des Aethers als amorphe Masse. Es wird in wenig Weingeist gelöst, mit Thierkohle entfärbt und durch langsames Verdunsten des Filtrates krystallinisch erhalten. Statt des Aethers kann auch Chloroform dienen.

Zusammensetzung.			
17 C	204	70,6
23 H	23	7,9
N	14	4,9
3 O	48	16,6
$C^{17}H^{23}NO^3$	289	100,0

Eigenschaften. Die Krystalle des Atropins schwimmen auf Schwefelkohlenstoff, sinken aber in Wasser unter. Sorgfältig getrocknet schmelzen sie bei 112° und erstarren beim Erkalten wieder zu Krystallen. Erhitzt man das Atropin in einem Glasröhrchen weiter, so verbreitet es sich über die Wandungen, ohne sich stark braun zu färben, und gibt schwere alkalisch reagirende Dämpfe von eigenthümlichem, nicht angenehmem Geruche aus, welcher einigermassen an denjenigen von Pilzen erinnert.

Schüttelt man Wasser bei 23° mehrere Tage lang mit viel überschüssigem Atropin, so enthalten 600 Theile der Flüssigkeit 1 Th. Atropin in Lösung. Dieselbe reagirt stark alkalisch und schmeckt rein bitter, weder kratzend noch scharf; sie hinterlässt beim Eindampfen krystallisirtes Alcaloïd. Eine wässerige Lösung, welche bei Siedhitze $^1/_{35}$ Atropin aufgenommen hat, ruft ein sehr peinliches Gefühl der Trockenheit und des Würgens im Schlunde hervor. Das Atropin wirkt besonders auffallend auf die Pupille, welche es sehr stark ausdehnt.

Digitized by Google

Die bei 23° gesättigte wässerige Lösung des Atropins wird reichlich getrübt durch Brom, Sublimatlösung, Kaliumjodquecksilber, Kaliumbromquecksilber (30 g $(K Br)^2 Hg Br^2$ im Liter); die beiden letzteren Niederschläge krystallisiren sehr bald ausgezeichnet schön. Das durch Gerbsäure aus der wässerigen Atropinlösung gefällte Tannat löst sich im Überschusse von Tannin und von Essigsäure sehr leicht auf, nicht in Atropinlösung. Durch Kaliumdichromat, Platinchlorid und durch Picrinsäure wird letztere nicht getrübt.

In kochendem Wasser verflüssigt sich das Atropin und löst sich reichlich auf; beim Erkalten scheidet sich das Atropin nicht ab, selbst nicht aus einer Lösung, welche $^1/_{30}$ desselben aufgenommen hatte. Durch Verdunsten einer solchen Lösung bleibt ein Syrup zurück, welcher erst nach längerm Verweilen im Wasserbade Krystalle liefert; der hierbei auftretende aromatische Geruch zeigt, dass das Alcaloïd unter jenen Umständen schon Zersetzung erleidet.

Heiss bereitete Atropinlösung von eben angegebenem Gehalte wird nach dem Erkalten durch Picrinsäure getrübt, nicht aber durch Kaliumdichromat, noch durch Platinchlorid.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Atropin ohne Färbung auf, selbst beim Erhitzen wird es nur braun.

Erwärmt man in einem Glasröhrchen einige wenige Milligramme Atropin oder Atropinsalz mit concentrirter Schwefelsäure, bis sich die Mischung braun zu färben beginnt und fügt sogleich, *ohne* die weitere Erhitzung zu vermeiden, ein gleiches Volumen Wasser bei, so entwickelt die aufschäumende Flüssigkeit einen angenehmen aromatischen, etwa an Honig erinnernden Geruch, welcher nach Jahr und Tag noch wahrzunehmen ist, besonders wenn die Mischung wieder im Wasserbade erwärmt wird. Fügt man der Auflösung des Atropins in Schwefelsäure nach der Verdünnung ein wenig Kaliumdichromat oder Kaliumpermanganat zu, so lässt sich ein abweichender, ebenfalls sehr lieblicher Geruch wahrnehmen; bei Anwendung von *sehr wenig* Permanganat scheint Bittermandelöl zu entstehen, dessen Geruch tagelang wahrgenommen werden kann. Auch bei der Zersetzung des Atropins durch concentrirte Salzsäure tritt aromatischer Geruch auf.

Hierin liegt die einzige bezeichnende Reaction, welche das Atropin darbietet; sie gelingt *sicher*, selbst mit weniger als 1 Milligramm, wenn man das Alcaloïd zuerst im Röhrchen schmilzt, bis sich weisse Nebel zeigen, hierauf mit ungefähr 1,50 g Schwefelsäure bis zu beginnender Bräunung erhitzt und 2 g Wasser zusetzt.

Digitized by Google

Das Atropin als Salz in Wasser gelöst, dreht die Polarisationsebene schwach nach links; wässerige Auflösung des freien Alcaloïdes ($^1/_{35}$) dreht nicht. Obwohl es die Säuren zu neutralisiren vermag, hält es immerhin z. B. Essigsäure so schwach gebunden, dass sie sich beim Abdampfen einer Lösung des Acetates verflüchtigt; doch bilden sich bei freiwilligem Verdunsten Krystalle des Salzes.

Das Atropin löst sich sehr leicht in Chloroform, Alcohol, Amylalcohol, in 60 Th. Aether, auch in Glycerin, nur wenig in Schwefelkohlenstoff. Wenn man nicht völlig reines Atropin in Aether gelöst mit Schwefelkohlenstoff versetzt, so fällt ein röthlichgelber schmieriger Stoff heraus, der sich bald zu Boden senkt, worauf die Lösung Krystalle des reinen Alcaloïdes liefert.

Durch Zusatz von Jod in Jodkalium zu salzsaurem Atropin erhält man blaugrüne metallglänzende Krystalle $C^{17}H^{23}NO^3HJ^5$; Jodkalium allein mit dem Atropinsalze gemischt, liefert nach längerem Stehen braune Prismen von $C^{17}H^{23}NO^3HJ^3$.

Wird Atropin in rauchender Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur gelöst, so findet man es nach einer Woche grösstentheils in *Tropasäure* und *Tropin* umgewandelt:

$$C^{17}H^{23}NO^3 + OH^2 = C^9H^{10}O^3 \cdot C^8H^{15}NO$$

Durch Erhitzung auf 120° wird diese Zersetzung in wenigen Stunden und vollständiger erreicht. Schüttelt man die etwas verdünnte Lösung mit Aether, so hinterlässt er nach dem Abdestilliren die *Tropasäure*, welche aus Wasser oder Weingeist umkrystallisirt wird. Ihre Lösungen schmecken schwach sauer; 50 Th. Wasser genügen zur Auflösung bei 14°. Tropasäure schmilzt bei 118° und ist für sich nicht unverändert flüchtig, obwohl sie von Wasserdämpfen mitgerissen wird; ihre Salze, selbst das in kochendem Wasser lösliche Silbersalz, krystallisiren gut. Die Tropasäure scheint mit der Hyoscinsäure übereinzustimmen, welche durch Erhitzen des Hyoscyamins mit Baryumhydroxyd erhalten wird (vergl. auch Coniin § 164).

Wird die durch Aether von Tropasäure befreite Salzsäurelösung eingedampft, so krystallisirt das leicht zerfliessliche Salzsäuresalz des Tropins. Erwärmt man dasselbe auf 60°, so erhebt sich die Base auf Zusatz von Aetzlauge als ölige Schicht an die Oberfläche und wird am besten durch Aether weggenommen, aus welchem sie leicht krystallisirt. Das *Tropin* schmilzt bei 60° und löst sich in Wasser, Aether und Alcohol leicht zu stark alkalischen Flüssigkeiten; die meisten seiner Salze sind krystallisationsfähig, das tropasaure Tropin jedoch nicht. Mit Barytkrystallen erhitzt gibt das Tropin sehr aroma-

Digitized by Google

tisch riechende Dämpfe aus, auch riecht es schon für sich erhitzt eigenthümlich. Dasselbe besitzt nicht die Eigenschaft, eine Ausdehnung der Pupille hervorzurufen.

Dieselbe Zersetzung wie durch Salzsäure erleidet das Atropin auch durch Barytwasser bei Wasserbadtemperatur in wenigen Tagen, rascher beim Kochen oder bei 130 °. In diesem letztern Falle aber, sowie besonders bei mehrstündiger Einwirkung der Salzsäure in einer Temperatur von 130 ° verliert die Tropasäure OH^2 und geht in *Atropasäure* und *Isatropasäure*, beide $= C^9 H^8 O^2$, also isomer mit Zimmtsäure, über. Dieselben werden als halbflüssige untere Schicht erhalten, wenn man Salzsäure zur Zersetzung anwendet. Die obere wässerige Schicht enthält ausser dem Tropin noch etwas Tropasäure; die untere wird mit Natriumcarbonat gesättigt, verdünnt und mit Salzsäure versetzt, worauf ein Niederschlag von Isatropasäure entsteht. Die saure Lösung enthält Tropasäure und Atropasäure, welche beide man mit Aether wegnimmt. Man lässt denselben verdunsten und entzieht dem Rückstande mit Benzin (Siedepunct unter 100°) Atropasäure, welche nach dem Verjagen des Benzins und Auflösung in kochendem Wasser frei von Tropasäure in aromatisch riechenden Krystallen anschiesst. Der von Benzin nicht aufgelöste Theil ist hauptsächlich Tropasäure.

Atropasäure löst sich in etwa 800 Th. Wasser von 17 °, in weit weniger kochendem, so dass sie aus Wasser, besser aus Alcohol, umkrystallisirt werden kann. Isatropasäure ist selbst in kochendem Wasser sowie in Aether und Benzin kaum löslich, wohl aber in Alcohol; sie schmilzt erst bei 200 °.

Atropasäure wird durch stark verdünnte Schwefelsäure, in welcher 8 pC Kaliumdichromat gelöst sind, in Kohlensäure und Benzoësäure zersetzt:

$$C^9 H^8 O^2 \cdot 5\,O = OH^2 \cdot 2\,CO^2 \cdot \underset{\text{Benzoësäure}}{C^7 H^6 O^2}$$

Benzoësäure kann durch Chromsäure schon aus Atropin selbst erhalten werden. Wird Atropin während einiger Stunden mit Wasser auf 130 ° erhitzt, so wird es ebenfalls unter Entwickelung des angenehm aromatischen Geruchs, obwohl nur unvollständig zerlegt. Isatropasäure wird unter obigen Umständen von Chromsäure nicht angegriffen.

Atropasäure liefert beim Schmelzen mit Kali Alphatoluylsäure $C^8 H^8 O^2$ nebst Ameisensäure und beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure Isatropasäure.

Digitized by Google

Tropasäure ist aufzufassen als $C^3H^5(C^6H^5)O^3$, Phenylhydracrylsäure $OH.CH^2.CH(C^6H^5).COOH$; die Constitution der Atropasäure würde dann auszudrücken sein durch die Formel $CH.CH(C^6H^5).COOH$, die Constitution der Isatropasäure durch $CH^2.C(C^6H^5).COOH$.

Hiernach ist das oben erwähnte Auftreten von Bittermandelöl $C^6H^5.COH$ und Benzoësäure $C^6H^5.COOH$ bei gewissen Zersetzungen des Atropins begreiflich.

Löst man Atropin in ätherhaltigem Alcohol und erhitzt es mit Jodäthyl in geschlossener Röhre im Wasserbade, so erhält man Krystalle von Aethylatropiniumjodid $C^{17}H^{23}(C^2H^5)NO^3J$. Diesem kann man mit Silberoxyd das Jod entziehen und die entsprechende unkrystalliirbare, in Wasser lösliche Hydroxylbase, Aethylatropiniumhydroxyd $C^{17}H^{23}(C^2H^5).NO^3.OH$ erhalten.

Das Atropin und seine Salze erleiden auch schon bei gewöhnlicher Temperatur in wässeriger Lösung allmählich Zersetzung.

In Belladonna ist das Atropin von einer amorphen Base, *Belladonnin*, begleitet, welches sich in kochendem Barytwasser nicht auflöst, dessen Salzsäuresalz aber durch Platinchlorid gefällt wird. Durch Spaltung mit Aetznatron oder Kali liefert es ebenfalls Tropin, aber keine Tropasäure oder Atropasäure; es besitzt dieselbe Wirkung auf die Pupille wie das Atropin.

Geschichte. Nachdem MEIN 1831 die Existenz des Atropins wahrgenommen, aber nichts näheres darüber mitgetheilt hatte, wurde dasselbe 1833 von GEIGER und HESSE rein dargestellt und von LIEBIG analysirt. LUDWIG und PFEIFFER beobachteten 1861 die Bildung von Benzoësäure aus Atropin und 1863 zeigte letzterer, dass dasselbe durch Natronlauge in eine Säure und eine flüchtige krystallisirbare Base zerlegt werde. Im gleichen Jahre wurde letztere unter dem Namen Tropin von KRAUT analysirt, ebenso die Atropasäure. LOSSEN bewies 1865, dass zuerst nur Tropasäure erhalten wird, wenn man das Atropin mit Salzsäure spaltet.

§ 147. ATROPINSULFAT. — ATROPINUM SULFURICUM.

Es wird dargestellt, indem man 1 Th. Schwefelsäure von 1,840 sp. Gew. allmählich unter Vermeidung der Erhitzung mit 12 Th. Weingeist von 0,830 sp. Gew. verdünnt und durch Eintragen von 6 Th. Atropin, oder soviel erforderlich ist, genau neutralisirt. Das zuletzt durch gelindes Erwärmen in Lösung

Digitized by Google

gebrachte Salz wird durch Krystallisation, nöthigenfalls durch Eintrocknen gewonnen und aus warmem Aether, welchem man $^1/_4$ Volum absoluten Alcohol zusetzt, umkrystallisirt.

Zusammensetzung:			
	$2\,C^{17}H^{23}NO^3$	578	$85{,}_{15}$
	SO^4H^2	98	$14{,}_{15}$
	$(C^{17}H^{23}NO^3)^2SO^4H^2$	676	$100{,}_{0}$

Eigenschaften. Das Atropinsulfat stellt nicht deutlich ausgebildete, bei 180° schmelzende Krystalle dar, welche sich in der Hälfte ihres Gewichtes Wasser zu einer neutralen Flüssigkeit auflösen. Es ist in $0{,}_{30}$ Th. absolutem Alcohol, in $2{,}_{6}$ Th. officinellem Weingeist, wenig in Amylalcohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform löslich.

In 60 Th. Wasser gelöst, wird das Atropinsulfat durch Ammoniak oder kohlensaures Ammoniak nicht gefällt, wohl aber durch Natron und Kali. Brom erzeugt in der Flüssigkeit einen gelben, nach zwei Stunden krystallisirenden, aber nicht beständigen Niederschlag; ebenso Kaliumbromquecksilber. Dagegen wird jene Atropinsulfatlösung durch Platinchlorid, Sublimat, Kaliumdichromat nicht gefällt. Gerbsäure erzeugt einen geringen, im Ueberschusse derselben löslichen Niederschlag.

§ 148. ACONITIN.

Vorkommen. Das Aconitin ist in den Blättern und Knollen von *Aconitum Napellus* L und verwandten Arten, doch wie es scheint, nicht in den mit kriechenden Wurzelstöcken versehenen, bis zu ungefähr $0{,}_{04}$ pC, auf getrocknete Knollen berechnet, enthalten; höhere Ausbeute bezieht sich auf unreines Alcaloïd. Neben dem Aconitin enthält A. Napellus auch etwas Nepalin (Pseudaconitin) und Zersetzungsproducte beider Basen.

Darstellung. Man digerirt 200 Th. fein gepulverter Knollen dreimal jeweilen während einiger Tage mit Weingeist von $0{,}_{830}$ sp. G., der mit 1 Th. Weinsäure versetzt ist. Nach dem Auspressen wird der Weingeist in gelindester Wärme von den vereinigten Flüssigkeiten abgezogen, der Rückstand mit soviel Wasser verdünnt, als erforderlich ist, um nach mehrtägigem Stehen Harz und Fett abzuscheiden, worauf man das saure Filtrat so lange mit Petroleumäther schüttelt, als derselbe sich noch färbt. Aus der so gereinigten Flüssigkeit wird das Aconitin durch eine eben hinreichende Menge Natriumcarbonat gefällt, ausgewaschen und nach dem Abtropfen in Aether gelöst. Derselbe lässt einige Unreinigkeiten zurück und gibt an ver-

Digitized by Google

dünnte Weinsäure das Alcaloïd ab, worauf man es wieder niederschlägt, in Aether löst und daraus krystalliren lässt. Die weitere Reinigung des Aconitins gelingt am besten, wenn man seine Bromwasserstoffsäure-Verbindung wiederholt umkrystallisirt und daraus die Base aufs neue frei macht.

In der alcalischen Mutterlauge, welche man von dem zuerst niedergeschlagenen rohen Aconitin trennt, bleibt ein unkrystallisirbares Alcaloïd, das sogenannte *Napellin*, welches dem Aconitin nur durch mehrmals wiederholte Reinigung zu entziehen ist. Diese amorphe Base scheint mehr Kohlenstoff zu enthalten, als das Aconitin; vielleicht ist sie nichts anderes als Aconin.

Zusammensetzung. Die Analysen des reinsten Alcaloïdes stimmen am besten mit folgenden Zahlen:

33 C	396	61,14
43 H	43	6,17
N	14	2,12
12 O	192	29,7
$C_{33}H_{43}NO_{12}$	645	100,0

Auffallend ist der hohe Sauerstoffgehalt.

Eigenschaften. Das Aconitin ist sehr leicht löslich in Aether, Petroleumbenzin, Chloroform, Weingeist; die Auflösungen drehen die Polarisationsebene schwach links, schmecken äusserst scharf brennend und wirken sehr giftig. Es gelingt nicht leicht, aus diesen Auflösungen Krystalle von Aconitin zu erhalten.

Obwohl für sich erst bei 120° schmelzend, erweicht das Aconitin in kochendem Wasser etwas. Die Auflösung reagirt alcalisch, enthält nur sehr wenig des Alcaloïdes gelöst und schmeckt rein bitter, wenn man einige Tropfen der erkalteten Flüssigkeit kostet. Diese Bitterkeit ist bedingt durch die Anwesenheit eines zweiten Alcaloïdes, des *Picraconitins* $C_{31}H_{45}NO_{10}$.

Die wässerige Lösung des Aconitins wird reichlich gefällt durch Gerbsäure, Jod in Jodkaliumlösung, Jodkalium-Jodquecksilber, Brom, nicht durch Platinchlorid, Sublimat, Kaliumdichromat, Picrinsäure. Die Jodquecksilberverbindung und die entsprechende Bromquecksilberverbindung bleiben amorph.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Aconitin mit gelber Farbe; die Flüssigkeit fluorescirt und geht bald in hellroth über; diese Färbungen sind nicht so rein wie etwa bei dem Veratrin und erleiden durch vorherigen Zusatz von Zucker

Digitized by Google

zum trockenen Alcaloïd oder von Salpetersäure keine Aenderung. Wird in Phosphorsäure, welche man im Wasserbade möglichst concentrirt, etwas Aconitin gelöst, so treten je nach der Reinheit des Aconitins violette oder braune Färbungen auf, welche von einem Begleiter des Alcaloïdes herrühren, wenigstens wird krystallisirtes Aconitin durch Phosphorsäure nur äusserst schwach gefärbt und krystallisirtes Aconitinnitrat gar nicht. Ebenso wenig tritt die Gelbfärbung durch Schwefelsäure bei reinstem Aconitin ein.

Die Auflösungen der Aconitinsalze verhalten sich zu den Reagentien wie die des freien Alcaloïdes selbst, werden aber durch Picrinsäure stark gefällt und durch sulfocyansaures Kalium (Rhodankalium) getrübt. Kaliumdichromat erzeugt darin keine Veränderung. Aconitinnitrat kann in deutlichen mikroskopischen Krystallen, wahrscheinlich rhombischen Octaëdern, erhalten werden.

Das reine Aconitin lässt sich unter Wasseraufnahme in Benzoësäure und *Aconin*, eine unkrystallisirbare, in Aether fast unlösliche Base von rein bitterem, nicht würgendem Geschmacke, zerlegen:

$$\underset{\text{Aconitin}}{C^{33}H^{43}NO^{12}} + OH^2 = \underset{\text{Benzoësäure}}{C^7H^6O^2} \cdot \underset{\text{Aconin}}{C^{26}H^{39}NO^{11}}$$

Diese Spaltung erfolgt beim Kochen des Aconitins mit anorganischen Säuren und Alcalien; selbst Ammoniak wirkt und zwar schon in der Kälte. Ebenso findet die Zersetzung statt, wenn Aconitin einen Tag mit Wasser auf 150° erhitzt wird. Hiernach wäre das Aconitin als Benzoyl-Aconin $C^{26}H^{38}(C^7H^5O)NO^{11}$ aufzufassen.

In den Knollen indischer, im Himalaya wachsender Aconit-Arten ist das Aconitin theilweise oder ganz ersetzt durch ein zweites, nicht minder giftiges Alcaloïd, das *Nepalin* oder *Pseudaconitin*. Es ist in Aether, Alcohol, Chloroform weit weniger löslich, aber daraus leicht in rhombischen Octaëdern zu erhalten, obwohl die Salze, auch die durch Jodkalium-Jodquecksilber erhaltene Verbindung nicht krystallisiren.

Das Nepalin schmilzt erst bei 185° bis 200° unter leichter Bräunung. Seine Lösung in 35 Th. absolutem Alcohol dreht die Polarisationsebene nicht. Das aus den Salzen durch Ammoniak gefällte Nepalin erweist sich nach dem Trocknen krystallinisch. Mit concentrirter Schwefelsäure und Phosphorsäure färbt es sich nicht. In kochendem Wasser erweicht dieses Alcaloïd nicht und löst sich darin weit weniger auf als das Aconitin; die Auflösung schmeckt äusserst scharf, nicht bitter.

Digitized by Google

In derselben Art behandelt wie oben bei Aconitin erwähnt, liefert dieses Alcaloïd *Pseudaconin* und dimethylirte Protocatechusäure:

$$\underset{\text{Pseudaconitin}}{C^{36}H^{49}NO^{11}} + OH^2 = \underset{\text{Dimethyl-Protocatechusäure}}{C^6H^3(O.CH^3)^2COOH} \cdot \underset{\text{Pseudaconin}}{C^{27}H^{41}NO^8}$$

In den Knollen japanischer Aconite ist ein der Formel $C^{29}H^{43}NO^9$ entsprechendes krystallisirbares, bitter schmeckendes Alcaloïd aufgefunden worden.

Prüfung. Das käufliche Aconitin ist ein Gemenge; man kann gegenwärtig nur darauf ausgehen, den Nachweis zu liefern, dass ein Alcaloïd vorliegt, welches nicht die Reactionen anderer der hier in Betracht zu ziehenden Alcaloïde darbietet. Von dem käuflichen amorphen Aconitin sind die oben erwähnten Reactionen mit concentrirter Phosphorsäure und Schwefelsäure zu verlangen, obwohl sie dem reinen Alcaloïde nicht zukommen. Das Nepalin ist besonders in Aether so schwer löslich, dass es nicht mit Aconitin zu verwechseln ist; ersteres scheint übrigens nur äusserst selten vorzukommen; manche indische Aconitknollen (Bikh) liefern sogar ein Alcaloïd, das sich vom Aconitin des Aconitum Napellus nicht unterscheiden lässt, jedenfalls nicht Nepalin ist.

Bei der Beurtheilung des furchtbar scharfen Geschmackes des Aconitins ist äusserste Vorsicht geboten.

Geschichte. Geiger und Hesse stellten 1833 zuerst Aconitin, doch nicht in Krystallform dar.

Thomas B. Groves erhielt 1862 Aconitin, sein Hydrochlorat, Sulfat und Nitrat in mikroskopischen Krystallen. Auch Duquesnel gewann 1871 krystallisirtes Aconitin; noch reiner wurde dasselbe 1876 durch Wright dargestellt.

§ 149. CHININ.

In den Chinarinden kommen folgende krystallisirbare Alcaloïde vor:

1) *Chinin*, entwässert = $C^{20}H^{24}N^2O^2$
2) *Chinidin* (oder *Conchinin*), entwässert von derselben Zusammensetzung
3) *Cinchonin* . . . . = $C^{20}H^{24}N^2O$ (oder $C^{19}H^{22}N^2O$?)
4) *Cinchonidin*, von derselben Zusammensetzung
5) *Chinamin* . . . . . = $C^{19}H^{24}N^2O^2$
6) *Conchinamin*, von derselben Zusammensetzung
7) *Homocinchonidin* = $C^{19}H^{22}N^2O$

Digitized by Google

Ausserdem enthalten die Rinden amorphe Basen, z. B. das Diconchinin $C^{40}H^{46}N^4O^3$, Dicinchonin $C^{40}H^{48}N^4O^2$, Dihomocinchonin $C^{38}H^{44}N^4O^2$, Paricin $C^{16}H^{18}N^2O$.

Chinin findet sich in grösster Menge in gewissen Abarten der in Ostindien gezogenen *Cinchona Calisaya* WEDDELL und C. *officinalis* HOOKER. Die als *Calisaya Ledgeriana* bezeichnete Form der erstern hat z. B. 1876 auf Java Rinde geliefert, welche $13_{,125}$ pC Chinin und $0_{,10}$ pC amorphes Alcaloïd gab.

Die reichhaltigsten der in grösserer Menge auf den Markt gelangenden südamerikanischen Rinden pflegen nicht leicht über 5 bis 6 pC Chinin zu enthalten.

Ohne die Quantität des Chinins zu erreichen, ist das Cinchonin doch nicht weniger verbreitet, und in einzelnen Rinden vorherrschend; etwas weniger häufig ist im ganzen das Cinchonidin und noch beschränkter in den Rinden des gegenwärtigen Handels das Vorkommen des Chinidins, Chinamins und der amorphen Basen.

Es gibt sogar Chinarinden, welchen die Alcaloïde gänzlich fehlen.

Darstellung des Chinins. Wird neutrales Chininsulfat in 40 Theilen mit Schwefelsäure schwach angesäuerten Wassers gelöst, so fällt auf Zusatz von Ammoniak amorphes Chinin nieder, welches sich nach Kurzem in undeutlich krystallinisches Hydrat verwandelt. Es wird durch wiederholtes Auswaschen mit wenig Wasser von Ammoniaksalz befreit und im Dunkeln an der Luft oder in einem nicht über 30° warmen Raume getrocknet und allmählich bei 100° entwässert.

Zusammensetzung des wasserfreien Alcaloïds:

20 C	240	$74_{,07}$
24 H	24	$7_{,41}$
2 N	28	$8_{,64}$
2 O	32	$9_{,88}$
$C^{20}H^{24}N^2O^2$	324	$100_{,00}$

des Chininhydrates:

$C^{20}H^{24}N^2O^2$	324	$85_{,17}$
$3\,O\,H^2$	54	$14_{,13}$
$C^{20}H^{24}N^2O^2 + 3\,O\,H^2$	378	$100_{,30}$

Eigenschaften. Das Chininhydrat krystallisirt aus verdünntem Weingeist in feinen Nädelchen, bildet jedoch meist ein undeutlich krystallinisches, leicht verwitterndes Pulver.

Das Chinin des Handels ist wasserfrei oder enthält nur 11 bis 12 pC Krystallwasser. Mit vollem Wassergehalte sintert

Digitized by Google

es im Wasserbade in kugelige Klümpchen zusammen, verliert sein Wasser und schmilzt bei 168° zu einer nach dem Erkalten durchsichtigen Masse, die sich in Berührung mit Wasser langsam trübt. Aus der Lösung in kochendem Wasser scheidet sich beim Erkalten wasserfreies Chinin ab und ebenso erhält man beim Eindampfen einer wässerigen Chininlösung bis zum Auftreten eines Häutchens durchaus nicht das Hydrat, sondern wasserfreies Alcaloïd. Dasselbe krystallisirt auch aus der Lösung des Hydrates in starkem Weingeist und in Aether, besonders bei etwa 30°.

Das Chinin gibt bei stärkerer Erhitzung im Glasrohre braunen Theer unter Hinterlassung schwammiger Kohle, welche selbst in offener Schale nur schwer verbrennt. Ist das Chinin mit flüchtigen Säuren verbunden oder mischt man es mit Substanzen, welche für sich erhitzt saure Dämpfe ausgeben, z. B. Zucker, Amylum, Baumwolle, so zeigt der bei trockener Destillation des Chininsalzes oder des chininhaltigen Gemenges auftretende Theer schön carminrothe Farbe. Chininsalzen flüchtiger Säuren, welche den rothen Theer nicht ohne weiteres liefern, wie z. B. dem Acetat, kann diese Eigenschaften durch Zumischung des doppelten Volums geglühten Kieselguhrs ertheilt werden. Der rothe Theer entsteht beim Glühen sehr kleiner Splitter jeder alcaloïdhaltigen Chinarinde (GRAHE'S Probe), indem sich die übrigen oben genannten Chinabasen gleich verhalten wie das Chinin.

Aricin und *Cusconin*, zwei Alcaloïde aus Rinden, welche den Chinarinden nahe stehen, beide = $C^{23}H^{26}N^2O^4$, geben hingegen den rothen Theer nicht.

1 Th. Chininhydrat wird von ungefähr 700 Th. kochenden Wassers gelöst; giesst man nach dem Erkalten und längeren Stehen die Flüssigkeit von dem auskrystallisirten Chininhydrat ab, so findet man noch einen Theil desselben in ungefähr 2000 Th. der Lösung. Doch schwankt das Gehalt wässeriger Chininlösungen, ohne Zweifel wegen der Bildung übersättigter Lösungen, ganz beträchtlich. Sie reagiren alkalisch und schmekken rein bitter. Die Bitterkeit bleibt bemerklich bis die Lösung weniger als $^1/_{50\,000}$ Alcaloïd enthält.

Durch Ammoniak, nicht durch die andern Alkalien wird die Löslichkeit des Chinins in Wasser erhöht; aus starkem Ammoniak, welches in zugeschmolzener Röhre bei 100° mit Chinin gesättigt wird, krystallisirt das Hydrat bei langsamer Abkühlung in langen Nadeln.

Wenn wässerigen oder weingeistigen Lösungen des Chinins oder einer Verbindung desselben anorganische oder organische Säuren oder sauer reagirende Salze zugesetzt werden, so zeigen

Digitized by Google

sie bläuliche Fluorescenz, welche am deutlichsten wahrzunehmen ist, wenn man die Flüssigkeit vor einer schwarzen Tafel von einem Rohre in das andere giesst. Selbst Borsäure, arsenige Säure und Gerbsäure rufen diese Fluorescenz, wenn auch in geringerem Grade hervor und eine mit Salpetersäure oder Schwefelsäure versetzte Chininlösung schillert deutlich blau, wenn in 100 000 Theilen nur noch 1 Th. des Alcaloïdes vorhanden ist und bei günstiger Beleuchtung und Betrachtung dickerer Flüssigkeitsschichten geht die Fluorescenz noch sehr viel weiter. Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure machen in dieser Hinsicht eine höchst auffallende Ausnahme; wird wässerige oder weingeistige Chininlösung damit angesäuert, so tritt die Fluorescenz nicht ein, auch nicht, wenn eine andere Säure zugesetzt wird. In Chininlösungen, worin die Fluorescenz hervorgerufen worden ist, verschwindet sie auf Zusatz von Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure oder von in Wasser gelösten Chlorüren, Bromüren oder Jodüren; nur Sublimat und Quecksilberbromid vermögen ausnahmsweise die Fluorescenz nicht aufzuheben, ebenso wenig wie Cyanquecksilber, während sie auf Zusatz von Ferrocyankalium oder Kaliumsulfocyanat verschwindet. In gleicher Weise wirken Acetate, Tartrate, Hyposulfite. Durch in Wasser gelöste Salze der Chlorsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure wird die Fluorescenz nicht beseitigt; auch Fluorwasserstoffsäure und Fluorammonium sind ohne Einfluss. Die Auflösungen des mit dem Chinin gleich zusammengesetzten Conchinins (Chinidins) verhalten sich ganz ähnlich, doch fluorescirt dessen Bichlorhydrat in wässeriger Lösung, verliert aber auf Zusatz von Salzsäure diese Eigenschaft.

Von wasserfreiem Aether, Alcohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff wird das Chininhydrat reichlich gelöst, noch mehr das wasserfreie Alcaloïd. Beide sind weniger löslich in Petroleumäther; aus warmem krystallisirbarem Benzol schiesst wasserfreies Chinin sehr schön an.

Die Auflösungen des Chinins und seiner Salze drehen die Polarisationsebene nach links; der Betrag der Drehung wird in hohem Grade mitbedingt von der Natur des Lösungsmittels, selbst wenn dasselbe an sich nicht dreht.

§ 150.

Gibt man einen oder einige Cubikcentimeter gesättigter, wässeriger Chininlösung in ein Reagensrohr, lässt ein wenig Bromdampf dazu fallen, schüttelt rasch um und tropft sogleich

Digitized by Google

Ammoniak dazu, so färbt sich die Flüssigkeit schön grünlich blau; die Farbe verschwindet erst, wenn man die hundertfache Menge Wasser zusetzt. Jedoch tritt diese sehr bezeichnende Reaction nicht mehr ein, wenn von vornherein erheblich weniger als 1 Th. Chinin in 20,000 Th. Lösung vorhanden war.

Die grünlich blaue Farbe verschwindet nicht bei kurzem Aufkochen der Flüssigkeit, wohl aber beim Abdampfen, wie auch bei längerem Stehen in gewöhnlicher Temperatur.

Nimmt man statt wässeriger Chininlösung eine an Alcaloïd reichere Auflösung eines Chininsalzes, so werden durch Bromdampf reichlich weisse Flocken von Bromchinin gefällt, welche sich nicht mehr sicher blau oder grün färben lassen. Wenn man aber durch vorherigen Zusatz von Weingeist, dessen Menge durch einen Vorversuch ermittelt wird, die Ausscheidung des Bromchinins hindert, so tritt die Färbung nach Zusatz von Ammoniak doch ein. Man muss so viel Bromdampf in die Flüssigkeit fallen lassen, dass sie bei sanftem Schwenken in ihrer obern Hälfte schwach gelblich erscheint und das Ammoniak sogleich zugeben. Durch allzu viel oder allzu wenig Brom wird das Eintreten der Reaction verhindert; in verdünnten Lösungen gelingt sie besser, als in concentrirten. Es ist oft vortheilhaft, die Chininlösung an den Wandungen einer geräumigen Porzellanschale herumzuschwenken, während man etwas Bromdampf zutreten lässt und dann Ammoniak zuzugeben.

Chinin und seine Salze, sowohl in fester Form als in Lösung, werden durch nicht ganz frisches Chlorwasser im ersten Augenblicke nicht verändert, sondern erst nach einiger Zeit gelblich gefärbt. Leitet man Chlor durch Wasser, worin Chinin vertheilt ist, so entsteht eine rothe Lösung und zuletzt ein rother Niederschlag, der sich endlich bei fortgesetztem Chlorzutritt entfärbt; die Rothfärbung kann auch schon durch frisch gesättigtes Chlorwasser zu Stande kommen.

Setzt man der Chininlösung etwa $^1/_5$ ihres Volums gutes Chlorwasser zu und tropft sofort Ammoniak in die Mischung, so färbt sie sich grün. Dieselbe Färbung nimmt das feste Chinin auch an, wenn man es mit Chlorwasser zerreibt und Ammoniak zugibt und bei Anwendung gesättigter Chlorkalklösung und Chininsulfat in reichhaltigerer angesäuerter Lösung entsteht ein grüner Niederschlag von sogenanntem *Thalleiochin*. Diese nur als amorphe Masse zu gewinnende Verbindung von nicht festgestellter Zusammensetzung löst sich in Alcohol, nicht in Aether und Schwefelkohlenstoff; wohl aber in Chloroform, wenn sie mit nicht überschüssigem Chlorkalk dargestellt worden war. Neutralisirt man die durch Brom erhaltene bläulich grüne Lösung genau mit sehr verdünnter Säure, so wird sie schön blau und

Digitized by Google

bei geringem Ueberschusse von Säure roth. Vermittelst Chlor erhält man die grüne Färbung nicht mehr, wenn beträchtlich weniger als 1 Th. Chinin in 2500 Theilen Flüssigkeit enthalten ist; Brom wirkt bei weit grösserer Verdünnung, namentlich, wenn die Lösungen nicht stark sauer sind. — Mit Jodwasser lässt sich die Thalleiochinreaction nicht hervorrufen.

Tropft man zu einer vermittelst möglichst wenig Chlor oder Brom dargestellten Thalleiochinlösung sogleich wässeriges Blutlaugensalz, so nimmt die Mischung rothe Farbe an, welche unter günstigen Umständen sehr viel intensiver ausfallen kann, als die Färbung der ursprünglichen grünen Flüssigkeit. Man erreicht dieses am besten mit einer wässerigen Lösung von Chinin; bei Anwendung von Chininsalz muss dieses neutral und so verdünnt sein, dass es durch Ferrocyankalium (vor dem Zusatze von Chlor und Ammoniak geprüft) nur eben getrübt, aber nicht gefällt wird. Nimmt man Brom statt des Chlors, so gelingt es weniger sicher, die Flüssigkeit durch Ferrocyankalium roth zu machen, wenn man nicht Weingeist zu Hülfe nimmt und Säureüberschuss vermeidet. Man kann auch ohne Blutlaugensalz die rothe Färbung erhalten, doch unter Bedingungen, die nicht so leicht einzuhalten sind.

Die Auflösungen von Chinidinsalzen verhalten sich in Betreff der Thalleiochinreaction gleich wie die Chininsalze, aber die wässerige Lösung des freien Chinidins (Conchinins) lässt sich nur sehr blassgrünlich färben. Den übrigen Chinaalcaloïden geht diese Eigenschaft ab.

Das Morphin und seine Salze werden durch Chlor schon ohne Mitwirkung des Ammoniaks dunkel gefärbt (§ 138), so dass in einer Auflösung, welche gleichzeitig viel Chinin und wenig Morphin enthält, durch Chlor allein augenblicklich eine gelbliche Färbung hervorgerufen wird. Gibt man dann Ammoniak zu, so kann die Thalleiochinreaction durch die braunrothe Farbe verdeckt werden, welche das Morphin unter diesen Umständen hervorruft, sofern mehr als $^1/_{2500}$ desselben in der Lösung vorhanden ist.

Wässerige Chininlösung bleibt in zerstreutem Tageslichte unverändert, aber im Sonnenlichte trübt sie sich nach wenigen Stunden sehr stark, wird gelblich und setzt allmählich bräunliche Flocken ab.

Die gleiche Veränderung, doch etwas langsamer, erleidet auch das Chinidin, noch weniger empfindlich ist das Cinchonidin, das Cinchonin zeichnet sich dadurch aus, dass es dem Sonnenlichte sehr lange widersteht. Mit wenig Wasser angefeuchtetes Chinin oder selbst trockenes erweist sich ebenfalls im Sonnenlichte weit weniger beständig, als die andern Chinabasen.

Digitized by Google

Heiss gesättigte, dann abgekühlte und filtrirte wässerige Chininlösung wird reichlich amorph gefällt durch Tannin, Jod in Jodkalium, Jodkalium-Jodquecksilber, Bromkalium-Bromquecksilber, Picrinsäure. Gesättigte wässerige Auflösungen von Quecksilberchlorid und Quecksilberbromid rufen nach kurzer Zeit Trübung hervor und beim Schütteln scheidet sich besonders die Bromquecksilberverbindung krystallisirt ab.

Sulfocyansaures Kalium, Kaliumdichromat, Phenol in wässeriger Lösung erzeugen in wässeriger Chininlösung keine Trübung.

Trockenes Chinin wird von concentrirter Schwefelsäure in der Kälte mit gelblicher Färbung gelöst; erwärmt man anhaltend, so färbt sich die Säure langsam braun, etwas rascher bei Zusatz von etwas Salpetersäure. Die Lösungen des Chinins in concentrirten Säuren fluoresciren nicht, bis man sie mit viel Wasser verdünnt.

Das Chinin ist eine Nitrilbase; es verbindet sich ohne weiteres mit Alkyljodüren. Bringt man z. B. Jodäthyl zu einer Auflösung von Chinin in Aether, so entstehen Nadeln von Aethylchininiumjodür:

$$C^{20}H^{24}N^2O^2 + C^2H^5J = C^{20}H^{24}(C^2H^5)N^2O^2J$$

In wässeriger Lösung werden dieselben durch Silberoxyd zu Aethylchininhydrat zersetzt:

$$2\,(C^{20}H^{24}.C^2H^5.N^2O^2J) \cdot Ag^2O \cdot OH^2 = 2\,AgJ \cdot 2\,(C^{20}H^{24}.C^2H^5.N^2O^2.OH)$$

Aethylchininiumhydrat

Letzteres kann durch Aether aus der Lösung in verdünntem Weingeist gefällt werden.

Prüfung. Grösserer Gleichmässigkeit wegen ist für die Receptur wasserfreies Chinin zu verlangen, welches im Wasserbade keine Gewichtsabnahme erleidet, es muss sich im dreifachen Gewichte Weingeist von $0{,}830$ sp. G. bei $15°$ zu einer farblosen Flüssigkeit auflösen, die nicht gut filtrirbar ist. Lange im Wasserbade getrocknetes Chinin gibt gelbe Lösungen.

Sowohl das trockene Alcaloïd als auch seine wässerigen Lösungen müssen das oben angegebene Verhalten zeigen; in Schwefelsäure gelöst, ist es in ähnlicher Art wie das Chininsulfat (§ 153) zu prüfen. Von Cinchonin und Morphin unterscheidet es sich durch seine leichte Löslichkeit in Aether, von manchen andern Alcaloïden durch das Ausbleiben auffallender Färbungen, wenn concentrirte Schwefelsäure auf Chinin getropft wird; seine Auflösungen dürfen auch durch Chlorwasser allein nicht verändert werden.

Digitized by Google

Geschichte. Das Chinin wurde 1820 von PELLETIER und CAVENTOU entdeckt, seine Zusammensetzung 1838 von REGNAULT sowohl als von LIEBIG endgültig festgestellt.

H. A. MEESON in London und ANDRÉ, Apotheker in Metz, fanden (1835) unabhängig von einander die grüne Chlor-Reaction auf, deren Hauptproduct 1838 von BRANDES und LEBER als Dalleiochin (besser Thalleiochin, von θάλλειν, grün werden) bezeichnet werden. Das mit Chinin isomere Alcaloïd scheint 1833 zuerst von HENRY und DELONDRE unter dem Namen Quinidine bemerkt worden zu sein. PASTEUR unterschied es 1853 genauer und behielt für dasselbe jene Bezeichnung bei, welche 1847 von WINCKLER dem heutigen Cinchonidin gegeben worden war. HESSE gebraucht seit 1865 dafür den Namen *Conchinin*.

§ 151.

Quantitative Bestimmung des Chinins in Chinarinden.

Eine grössere gute Durchschnittsprobe der Rinde wird gepulvert, durch das feinste Seidensieb getrieben, bei 100° getrocknet und davon 20 g mit einer aus 5 g Aetzkalk und 50 g Wasser bereiteten Kalkmilch durchfeuchtet. Man lässt das Gemenge unter öfterem Umrühren bei warmer Luft langsam trocknen, wodurch die Chinagerbsäure in unlösliches Chinaroth übergeführt wird. Hierauf trocknet man das Gemenge bei 100°, kocht es mit 200 cc Weingeist (0,830 sp. G.) aus und spült das Pulver mit 100 cc Weingeist auf ein Filtrum, das mit einer Wasserluftpumpe in Verbindung steht, oder in einen Deplacirungsapparat, und wascht es nach und nach mit weitern 100 cc Weingeist. Aus der gegen 400 cc betragenden Flüssigkeit fällt man durch einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure den Gyps aus, filtrirt, destillirt den Weingeist ab, und lässt die Flüssigkeit, welcher man die geringe, zum Ausspülen der Retorte benöthigte Menge Weingeist beifügt, in einer Porzellanschale erkalten. Hierbei pflegen sich etwas Chinovasäure und Fett auszuscheiden, welche abfiltrirt werden, indem man sie schliesslich mit wenig angesäuertem Wasser nachwascht. Alsdann dampft man auf 50 cc ein und übersättigt die noch warme Flüssigkeit mit einem ansehnlichen Ueberschuss von Aetznatron. Nach dem Erkalten setzt man nur eben so viel Wasser zu, als erforderlich ist, um den grössten Theil der nach einigem Stehen geklärten Flüssigkeit abgiessen zu können und wiederholt dieses noch einmal mit wenig Wasser. Dann erst bringt man die gefällten Alcaloïde auf ein Filtrum und wascht sie nach und

Digitized by Google

nach mit kleinen Mengen Wasser frei von Aetznatron und Natriumsulfat. Hierauf lässt man sie so weit trocknen, dass man sie bequem in einer zusammenhängenden Masse rein vom Papier ablösen kann, worauf man sie an warmer Luft und schliesslich bei 100° in tarirter Schale trocknet und wiegt.

Das Alcaloïdgemenge wird durch Schütteln mit dem zehnfachen Gewichte Aether getheilt in einen hauptsächlich aus Cinchonin und Cinchonidin bestehenden Rückstand und eine Auflösung, welche nach dem Verdunsten des Aethers das Chinin, möglicherweise begleitet von Conchinin, hinterlässt.

Die Gegenwart des letztern geht daraus hervor, dass die neutrale Lösung der Alcaloïde in Essigsäure nach Zusatz von weingeistigem *Jodkalium* einen sandigen Niederschlag von jodwasserstoffsaurem Conchinin gibt. Aus dem erwärmten Filtrate schlägt man durch Ammoniak das Chinin nieder, führt es sogleich in Aether über und wägt den nach dessen Verdunstung bleibenden Rückstand. Ausser dem Chinin enthält er amorphes Alcaloïd und häufig auch Chinamin. Um diese immer nur in geringer Menge vorhandenen Basen auszuschliessen, löst man den nach Verdunstung des Aethers bleibenden Rückstand in 10 Th. verdünnten Weingeistes ($o_{,915}$ spec. Gew.), sättigt genau mit titrirter weingeistiger Schwefelsäure und fügt noch eben so viel der letzteren bei, als zur Neutralisirung erforderlich war. Das Chinin wird nun als Herapathit (siehe hiernach § 153 bei Chininsulfat) gefällt, indem man eine alcoholische Auflösung von Chinoïdinherapathit (siehe bei Chinoïdin § 159) zusetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht; die vollständige Abscheidung des Chinins erfordert einen Tag Ruhe. Der Herapathit wird gesammelt, mit wenig Weingeist ($o_{,830}$ sp. G.) gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen; er entspricht nach der Formel $(C^{20} H^{24} N^2 O^2)^4 + 3 S O^4 H^2 + 2 H J + 4 J$ in wasserfreiem Zustande 55 pC Chinin.

Der vom Aether nicht aufgelöste Antheil der Alcaloïde wird mit Essigsäure neutralisirt, das Cinchonidin vermittelst eines Ueberschusses von neutralem Natriumtartrat (siehe bei Cinchonin § 161) gefällt, aus dem Filtrate das Conchinin mit Jodkalium abgeschieden, worauf noch Cinchonin durch Ammoniak niederzuschlagen bleibt.

Die Bestimmung der Gesammtmenge der Alcaloïde, so wie wenigstens des in Aether löslichen Antheiles ist bei Rinden, die für den pharmaceutischen Gebrauch bestimmt sind, um so mehr geboten, als die chininreichen Rinden vorzugsweise für die Fabriken genommen zu werden pflegen.

Digitized by Google

§ 152. NEUTRALES CHININSULFAT (DICHININSULFAT). — CHININUM SULFURICUM.

Darstellung. Die Alcaloïde sind in den Chinarinden vermuthlich in Form von Salzen der Chinagerbsäure vorhanden, welche zwar nicht so schwer löslich sind, wie die entsprechenden Verbindungen der Gallusgerbsäure, aber doch durch Wasser allein nicht wohl ausgezogen werden können. Nur die indische Rinde der Cinchona succirubra liefert ein sehr alcaloïdreiches wässeriges Infus. Man erschöpft das Rindenpulver durch wiederholtes Aufgiessen von jeweilen dem vierfachen Gewichte kalten Wassers, welches durch allmählich zu vermindernden Zusatz von wenig Schwefelsäure immer entschieden, doch schwach sauer gehalten wird. Die Auszüge übersättigt man mit Kalkmilch, sammelt das niedergefallene Gemenge von Alcaloïd, Gyps, Calciumhydroxyd, Calciumchinovat, chinagerbsaurem Calcium und gewährt durch langsames Trocknen der Chinagerbsäure Zeit, in unlösliches Chinaroth überzugehen. Der schliesslich vollkommen getrocknete Niederschlag wird mehrmals mit stärkstem Weingeist ausgekocht, aus welchem nach dem Erkalten Cinchonin (siehe dieses § 160) anschiesst, worauf man die Auflösung mit Schwefelsäure beinahe vollständig neutralisirt und den Alcohol abdestillirt. Der grösste Theil des Chinins krystallisirt nun als Sulfat heraus. Man bringt es mit dem fünfundzwanzigfachen Gewichte heissen Wassers in Lösung, säuert dieselbe eben ganz wenig an, entfärbt mit Thierkohle, lässt wieder krystallisiren und wiederholt diese Behandlung noch einmal.

In der Mutterlauge bleiben nebst wenig Chinin die Sulfate der übrigen Alcaloïde. Bei 20° sind die Sulfate des Cinchonins, Cinchonidins und Chinamins in ungefähr 70 Th. Wasser, Conchininsulfat in 100 Th. löslich, bleiben daher um so vollständiger in der Mutterlauge zurück, als ja auch zur fabrikmässigen Gewinnung des Chinins Rinden ausgewählt werden, welche möglichst arm an den andern Alcaloïden sind. Das Conchininsulfat wird erst durch Umkrystallisiren des Chininsulfates beseitigt werden können, wenn es neben Chinin in grösserer Menge vorhanden wäre, was aber selten der Fall ist.

Zur Darstellung des Chininsulfates wird in französischen Fabriken auch wohl die Löslichkeit des Alcaloïdes in den schweren Kohlenwasserstoffen benutzt, welche man aus bituminösen Schiefern gewinnt. Die Rindenauszüge werden mit Natriumcarbonat gefällt, das Chinin durch Schütteln mit dem

Digitized by Google

Schieferöl aufgelöst und demselben vermuthlich durch die angemessene Menge verdünnter heisser Schwefelsäure entzogen. Die übrigen Alcaloïde, namentlich das Cinchonin gehen nur in sehr geringer Menge in das Öl über. — In America scheint in ähnlicher Weise Amylalcohol zur Darstellung des Chinins zu dienen.

Die Gesammtmenge des alljährlich dargestellten Chininsulfates dürfte ungefähr 70 000 kg betragen, also gegenwärtig (1878) einen Werth von nahezu 30 Millionen Mark darstellen.

Zusammensetzung.			
	$2\,C^{20}H^{24}N^2O^2$	648	$72{,}81$
	SO^4H^2	98	$11{,}01$
	$8\,OH^2$	144	$16{,}18$
$SO^4H^2(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2 + 8\,OH^2$		890	$100{,}00$

Dieses Salz hat Neigung zu verwittern, so dass der Wassergehalt des in den Handel gelangenden Salzes gewöhnlich nur $15{,}3$ Procent beträgt, was allerdings auf die Formel $(SO^4H^2,\ 2\,C^{20}H^{24}N^2O^2)^2 + 15\,OH^2$ bezogen werden könnte, welche $15{,}32$ pC Krystallwasser bedingt. Bei besonderer Sorgfalt erhält man aber ein Sulfat mit $16{,}18$ pC Wasser.

Eigenschaften. Das neutrale Chininsulfat bildet monoklinische Prismen oder gewöhnlicher etwas biegsame, wegen oberflächlicher Verwitterung glanzlose lockere Nadeln. 6 Molecüle Wasser $= 12{,}1$ pC sind schwächer gebunden und gehen rasch weg, wenn das Salz an trockener warmer Luft oder über Schwefelsäure ausgebreitet liegt. Das übrig bleibende Salz $(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2SO^4H^2 + 2\,OH^2$ mit $4{,}6$ pC Wasser krystallisirt aus heissem Weingeist von $0{,}852$ spec. Gew. Bei 100° vollständig entwässertes Salz krystallisirt aus warmem Chloroform; es zieht aus der Luft rasch $4{,}6$ pC Wasser wieder an und kann mit diesem Wassergehalte in verschlossenen Gefässen recht gut aufgehoben werden, so dass sich wohl eigentlich diese Form des Salzes für die Receptur empfehlen würde. Das lufttrockene Sulfat mit dem vollen Wassergehalte schmilzt unzersetzt, wird bei stärkerem Erhitzen roth und gibt schön rothen Dampf.

1 Theil des gewöhnlichen Salzes mit 8 Mol. Wasser erfordert zur Lösung gegen 800 Th. Wasser von 15°, 25 Th. bei Siedhitze, nicht viel über 100 Th. Weingeist von $0{,}85$ spec. Gew. bei 15° und 5 Th. desselben bei 75°. 1000 Th. alcoholfreien Chloroforms vermögen bei 15° kaum 1 Th. des entwässerten und noch weniger des unveränderten Salzes aufzunehmen, aber 10 Gewichtstheile einer Mischung von 1 Vol.

Digitized by Google

absolutem Alcohol und 2 Vol. Chloroform nehmen bei 18° schon 1 Gewichtstheil des Sulfates mit 8 Mol. Wasser auf. 40 Th. Glycerin vermögen 1 Th. Chininsulfat bei gewöhnlicher Temperatur in Lösung zu behalten. Lakmuspapier wird von neutralem Chininsulfat nicht verändert, stellt man jedoch eine Auflösung des gereinigten Lakmusfarbstoffes in Wasser dar, welche röthlich braun gefärbt ist, so wird sie nach dem Schütteln mit Chininsulfat unverkennbar blau. Die oben erwähnten Auflösungen des Chininsulfates fluoresciren nicht.

Von gesättigter Lösung des Seignettesalzes wird Chininsulfat nicht aufgenommen; das durch Zersetzung entstehende Chinintartrat ist nämlich eben so wenig löslich in den Sulfaten der Alkalimetalle wie in den Tartraten. Dieses Verhalten kann daher auch wohl zur Abscheidung des Chinins dienen.

Löst man 5 Th. neutrales Chininsulfat in 250 Th. heissem Weingeist von $0{,}_{89}$ spec. Gew., dem man 2 Th. verdünnte Schwefelsäure zusetzt und tropft 2 Th. Jod, gelöst in 20 Th. Weingeist ($0{,}_{830}$), hinzu, so scheiden sich schöne grüne metallglänzende Krystallblättchen ab, welche aus kochendem Weingeist (von $0{,}_{830}$ spec. Gew.) umkrystallisirt werden können, doch immer nur kleine Blättchen bilden. Diese in Wasser und kaltem Weingeiste fast unlösliche Verbindung

$$(C^{20}H^{24}N^2O^2)^4 + 3SO^4H^2 + 2HJ + 4J + 3OH^2,$$

1845 zuerst von BOUCHARDAT bemerkt, aber nach HERAPATH, der sie 1852 näher untersuchte, *Herapathit* genannt, kann ihrer geringen Löslichkeit wegen zur quantitativen Bestimmung des Chinins dienen, da die entsprechenden Jodverbindungen der andern Chinaalcaloïde sich leicht auflösen.

§ 153.

Prüfung. Die Bestimmung des Gewichtsverlustes, welchen das Chininsulfat bei 100° erleidet, gewährt schon gute Anhaltspuncte; aus den oben angedeuteten Gründen schwankt derselbe bei richtig beschaffenem Salze zwischen 15 und $16{,}_2$ pC. Die meisten Verfälschungen müssten diese Zahl verändern. Das entwässerte Sulfat löst man im 30fachen Gewichte kochenden Wassers; die Flüssigkeit muss klar, farblos und neutral oder äusserst schwach alkalisch sein. Lässt man sie erkalten und unter gelegentlichem Umschütteln einige Stunden in der Kälte

Digitized by Google

stehen, so krystallisirt das Salz nahezu vollständig heraus. Sammelt man es und lässt es auf dem Filtrum zuletzt bei 100° trocknen, so darf sein Gewicht nur sehr wenig von dem der in Arbeit genommenen Probe abweichen.

Durch Eindampfen des Filtrates, welches durch Nachwaschen des Chininsalzes mit wenig kaltem Wasser noch angemessen vermehrt werden mag, gelangen Beimengungen verschiedenster Art zur Anschauung. Die Salze der meisten übrigen Alcaloïde z. B. würden hier vermittelst dieser „Concentration" zu finden sein.

Auch bei Behandlung des zu untersuchenden Chininsulfates mit dem oben erwähnten Gemisch von Chloroform und Alcohol würden die meisten hier etwa in Betracht kommenden anorganischen Substanzen, z. B. Bittersalz, Glaubersalz, Ammoniaksalze, Calciumphosphat, ungelöst bleiben. Es ist viel umständlicher, durch Verbrennung auf anorganische Stoffe zu prüfen, weil das Chininsulfat zunächst nur verkohlt und erst nach wiederholter Befeuchtung mit Salpetersäure ganz verbrennt. Gewisse organische Körper, welche beigemengt sein könnten, würden bei der Verdünnung der Auflösung des Salzes in Chloroform-Alcohol mit Wasser eine Trübung veranlassen oder saure Reaction darbieten, wie z. B. Stearinsäure.

Manche organische Stoffe färben concentrirte Schwefelsäure oder Salpetersäure in der Kälte, das Chininsulfat aber nicht. Salicin, Veratrin werden durch Schwefelsäure roth, Zucker sehr bald schwarz; Brucin und Morphin rufen in Salpetersäure, selbst wenn sie in geringsten Spuren dem Chinin beigemengt wären, rothe Färbung hervor. Morphin ist ausserdem durch die bei Chininum hydrochloratum (§ 155) angedeuteten Kennzeichen zu finden, ebenso Strychnin vermittelst der bei demselben angeführten Reactionen. Die genauere Nachforschung lässt sich durch die oben erwähnte „Concentration" sehr verschärfen, auch in der Weise, dass man z. B. das Chinin umgekehrt mit einer zur Lösung ungenügenden Menge heissen Wassers behandelt und den Rückstand prüft.

Nachdem durch die gewöhnlichen Reagentien auch die Abwesenheit von Chlorüren und Nitraten erwiesen ist, wird mit Hülfe der unter Chinin (§ 150) angeführten Reactionen dargethan, dass dieses Alcaloïd und zwar als *neutrales* Sulfat vorliegt.

Um endlich noch auf die Sulfate des Cinchonins, Cinchonidins und Conchinins zu prüfen, stützt man sich auf die geringere Löslichkeit des Chininsulfates einerseits und auf die Leichtigkeit, mit welcher Chinin in Ammoniak übergeht. Schüttelt man neutrales Chininsulfat bei ungefähr 15° mit einer zur Lösung bei weitem nicht zureichenden Menge Wasser und lässt unter

Digitized by Google

öfterem Schütteln eine Stunde lang stehen, so ist im Filtrate nur wenig Chininsulfat, nämlich ungefähr $^1/_{800}$, enthalten.

Tropft man Ammoniak zu, so entsteht je nach der Concentration desselben ein Niederschlag oder nicht; im erstern Falle aber kann das Chininhydrat immerhin nur so wenig betragen, dass es von etwas reichlicher zugesetztem Ammoniak wieder klar gelöst wird.

Enthielt das zu prüfende Präparat auch Sulfate des Cinchonins und Cinchonidins, so müssen dieselben in der Lösung reichlich vorhanden sein, und nach Zusatz von Ammoniak eine starke Fällung veranlassen, welche sich nicht wieder oder doch erst in einer sehr grossen Menge Ammoniak löst. Nimmt man von 1 g Chininsulfat, das mit 10 Th. Wasser in angegebener Weise geschüttelt werde, 5 cc Filtrat, so muss dasselbe auf Zusatz von 7 cc Ammoniak von $0_{,96}$ spec. Gew. klar bleiben oder alsbald klar werden. Da das Conchininsulfat schwerer löslich ist, so könnte dasselbe bei dieser Behandlung vielleicht übersehen werden; man prüft daher einen andern Theil des Filtrates, von welchem 5 cc vorweg genommen worden waren, mit einigen Tropfen weingeistiger Jodkaliumlösung. Bei Anwesenheit von Conchinin entsteht eine Trübung, indem sich körniges Conchinin-Hydrojodat ausscheidet, welches erst in 1250 Th. Wasser von 15° löslich ist. Auch können Conchininsulfat nebst Cinchoninsulfat dadurch erkannt werden, dass man 1 g des entwässerten Präparates bei 15° mit 15 cc alcoholfreien Chloroforms schüttelt und 10 cc des Filtrates verdunsten lässt. Reines neutrales Chininsulfat hinterlässt nicht über 35 mg Rückstand, während die Sulfate des Cinchonins und Conchinins so reichlich von Chloroform aufgenommen werden, dass der Verdampfungsrückstand weit höher ausfallen müsste, wenn dieselben in irgend erheblicher Menge vorhanden wären; sie bleiben dann als amorphe Masse zurück, während die geringe Menge des vom Chloroform gelösten Chininsulfates krystallisirt.

Zieht man das in obiger Weise auf Cinchonin und Conchinin untersuchte Sulfat nochmals bei 15° mit derselben Menge Chloroform aus, so bleibt fast alles Cinchonidinsulfat ungelöst zurück. Man schüttelt nach dem Abdunsten des Chloroforms 1 g derartigen Rückstandes mit 10 cc Wasser und gibt zu 5 cc des Filtrates 7 cc Ammoniak ($0_{,96}$ spec. Gew.), worauf ein Niederschlag von Cinchonidin entsteht, wenn dieses Alcaloïd vorhanden war.

Zur Bestätigung kann eine andere Probe des Präparates bei 100° getrocknet, mit kleinen Mengen alcoholfreien Chloroforms von den Sulfaten des Cinchonins und Conchinins befreit, hierauf das zurückbleibende Gemenge von Sulfaten des

Digitized by Google

Chinins und Cinchonidins in angesäuertem Wasser gelöst und durch Ammoniak gefällt werden. 5 g des getrockneten Niederschlages werden dann in 25 cc einer Weinsäurelösung gebracht, welche 2,5 g der Säure enthält, worauf nach einem Tage ein etwaiger Rest des Conchinins als Tartrat herauskrystallisirt. Wird alsdann das Filtrat erwärmt und sehr genau, zuletzt durch Schütteln mit Calciumcarbonat neutralisirt, so krystallisirt sofort nach dem Erkalten Cinchonidintartrat heraus, während Chinintartrat vorerst noch gelöst bleibt.

Wären dem Chininsulfat die übrigen Chinabasen in freiem Zustande beigemengt, so würden sie bei der Auflösung des Sulfates in heissem Wasser zurückbleiben. Auf ihre Anwesenheit würde man ferner aufmerksam durch die stark alcalische Reaction, welche das Präparat kochendem Wasser mittheilen müsste, wenn es freie Chinaalcaloïde enthielte. Chininsulfat, welches man auf einen mit Weingeist befeuchteten Streifen rothes Lakmuspapier streut, verändert dessen Farbe nicht, wenn man aber dem Salze auch nur 3 pC Cinchonin beimengt, so ist das Reagenspapier nach dem Abdunsten des Weingeistes stark blau; selbst bei 1 pC Cinchoningehalt tritt die Blaufärbung noch ein, wenn das Papier schliesslich mit Wasser schwach befeuchtet wird. Eine solche Waare müsste man ferner mit etwas Kalkmilch zur Trockne bringen, den Rückstand mit Weingeist auskochen und die nach dem Verdunsten des Alcohols bleibenden getrockneten Alcaloïde wiederholt mit kleinen Mengen Aether ausziehen, wobei das Cinchonin (nebst etwas Cinchonidin) zurückbliebe.

Geschichte. PELLETIER und CAVENTOU gaben 1827 den Anstoss zur Fabrication dieses Salzes.

§ 154. SAURES CHININSULFAT. — CHININUM BISULFURICUM.

Darstellung. 3 Th. neutrales Chininsulfat werden bei 60° in 15 Th. Wasser unter Zusatz von 2 Th. verdünnter Schwefelsäure (sp. G. 1,115) gelöst, nöthigenfalls sogleich filtrirt und in die Kälte gesetzt.

Zusammensetzung.			
	Chinin	324	59,12
	SO^4H^2	98	17,89
	$7\ OH^2$	126	22,99
$SO^4H^2, C^{20}H^{24}N^2O^2 + 7\ OH^2$		548	100,00

Eigenschaften. Dieses Sulfat bildet leicht sehr ansehnliche Prismen des rhombischen Systems, welche jedoch schon bei

Digitized by Google

25 ° ihre Durchsichtigkeit verlieren und über Schwefelsäure 6 OH^2 abgeben. Das letzte Mol. Wasser entweicht bei 100 °. Noch leichter verwittert das aus heissem Weingeist anschiessende Salz. Im Glasrohr schmilzt es bei 78 °, wird jedoch nach Verdampfung des Krystallwassers wieder fest.

Es liefert bei 13 ° mit 11 Th. Wasser eine stark sauer reagirende und besonders in der Kälte schön fluorescirende Flüssigkeit. In Weingeist ist es weniger löslich als das neutrale Sulfat.

In wässeriger Lösung wird das Bisulfat durch das Sonnenlicht in Chinicinsalz übergeführt, was aber weit langsamer erfolgt, als bei der Lösung des neutralen Sulfates. Das saure Sulfat gibt erst nach wochenlanger Einwirkung des Sonnenscheines eine dunkelbraune Lösung, worin alles Chinin umgewandelt ist.

Wenn man das Bisulfat bei 100 ° entwässert, was in offenem Schälchen ohne Schmelzung erfolgt, so wird es bei 135 ° unter Schmelzung in Chinicinbisulfat übergeführt. Etwas weiter erhitzt wird es gelb, dann roth, verkohlt endlich und stösst den rothen Dampf weit schöner aus, als die übrigen Chininsalze. Wenn das Chinicinbisulfat in wenig Wasser gelöst mit Calciumcarbonat digerirt wird, so krystallisirt aus dem neutralen Filtrate nach kurzem neutrales Sulfat, welches mit Ammoniak gefällt und mit Aether aufgenommen wird. Weitere Reinigung lässt sich erreichen, indem man das Chinicin in Form von Sulfat oder Oxalat aus Chloroform oder Alcohol umkrystallisirt. Aus reinstem Salze durch Ammoniak wieder gefällt und mit Aether aufgenommen, bleibt das *Chinicin* doch immer nur als etwas gelbliche, unkrystallisirbare, wasserfreie Masse zurück, welche schon bei 60 ° schmilzt und sich in höherer Temperatur mehr und mehr dunkel färbt und sich dem *Chinoïdin* nähert.

Das Chinicin schmeckt bitter, reagirt alcalisch, zieht Kohlensäure an, verhält sich zu Chlorwasser und Ammoniak dem Chinin und Chinidin ähnlich, wird aber nicht so schön grün. Dagegen nehmen die Chinicinsalze auf Zusatz von Säuren keine Fluorescenz an. Das Chinicin ist procentisch gleich zusammengesetzt wie das Chinin, dreht aber rechts.

Wird die Auflösung des Chininbisulfates in heissem Weingeist ($0{,}830$ sp. G.) mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so erhält man in der Kälte eine Gallerte, welche sich von der Flüssigkeit getrennt und auf einer porösen Unterlage getrocknet allmählich in Kryställchen von der Zusammensetzung $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $2\,SO^4H^2 + 5\,OH^2$ umwandelt, die sich aus wenig heissem Wasser umkrystallisiren lassen, doch am Lichte leicht braun werden.

Digitized by Google

Das Chinin bildet also, vom Krystallwasser abgesehen, folgende 3 Sulfate:

(a) $S O^4 H^2 (C^{20} H^{24} N^2 O^2)^2$ Dichininsulfat,
(b) $S O^4 H^2 C^{20} H^{24} N^2 O^2$ Monochininsulfat,
(c) $(SO^4 H^2)^2 C^{20} H^{24} N^2 O^2$ Chininbisulfat.

Da die Schwefelsäure zweibasisch ist, so muss das Salz (a) als neutrales Sulfat aufgefasst werden, womit auch im Einklange steht, dass das Nitrat nach der Formel $N O^3 H, C^{20} H^{24} N^2 O^2 + O H^2$ zusammengesetzt ist, und dass das Chlorwasserstoffsäure-Salz $C^{20} H^{24} N^2 O^2$, H Cl sich ebenfalls als neutrale Verbindung erweist.

Das Sulfat (b) ist demnach als saures Salz zu bezeichnen und (c) als ein übersaures. Man hatte bis 1854 das Molecül des Chinins = $C^{10} H^{12} N O$ gesetzt, so dass hiernach das Salz $S O^4 H^2 (C^{10} H^{12} N O)^2$, welches identisch mit dem obigen Salze (b) ist, als neutrales Sulfat erschien und folgerichtig das Salz (a) als *basisches* bezeichnet werden musste. Noch jetzt wird in der Praxis diese Ausdrucksweise oft gebraucht.

Zu Gunsten der Halbirung der Formel des Chinins liesse sich anführen, dass es z. B. ein gut krystallisirbares Salz $C^{20} H^{24} N^2 O^2$, 2 H Br gibt, und dass die Verbindung $C^{20} H^{24} N^2 O^2$, 2 H Cl sich mit $Pt Cl^4$, mit $Hg Cl^2$ und $Zn Cl^2$ zu gut krystallisirenden Salzen vereinigt. In diesen Fällen könnte als Formel des Chinins $C^{10} H^{12} N O$ angenommen werden. Vom Cinchonin sind entsprechende Doppelverbindungen ebenfalls bekannt; da aber seine Formel: $C^{20} H^{24} N^2 O$ untheilbar ist, so empfiehlt sich auch für diejenige des Chinins die Halbirung nicht.

§155. SALZSAURES CHININ. CHININUM HYDROCHLORATUM.

Darstellung. Man löst 89 Th. neutrales Chininsulfat in 1400 Th. heissem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure und mischt 24,4 Th. Chlorbaryum gelöst in 36 Th. heissem Wasser zu. Bei der Abkühlung krystallisirt salzsaures Chinin heraus und die abgossene Mutterlauge liefert beim Eindampfen noch mehr davon. Rührt man Chinin mit 12 Th. heissem Wasser an und neutralisirt mit verdünnter Salzsäure (1,060), so erhält man dasselbe Salz.

Zusammensetzung.			
	Chinin	324,10	81,72
	H Cl	36,5	9,20
	$2 O H^2$	36,10	9,08
$C^{20} H^{24} N^2 O^2 H Cl + 2 O H^2$		396,5	100,00

Digitized by Google

Eigenschaften. Das salzsaure Chinin bildet weiche Krystallnadeln, welche in gelinder Wärme etwas verwittern; sie lösen sich bei 15° in 34 Th. Wasser zu einer neutralen *nicht fluorescirenden* Flüssigkeit auf, welche auch durch Zusatz von freien Säuren nicht fluorescirend wird.

Wohl aber tritt dieses einigermassen bei starker Verdünnung mit Wasser ein. Setzt man jetzt Salzsäure zu, so verschwindet die Fluorescenz, kann aber durch weitern Wasserzusatz wieder hervorgerufen werden.

Bei Siedhitze nimmt das Wasser sein gleiches Gewicht des Salzes auf. Dasselbe löst sich in 3 Th. Weingeist von $0{,}830$ Th. sp. G., auch reichlich unter Wasserabscheidung in Chloroform; entwässert man das Salz, so genügt bei 15° schon das gleiche Gewicht Chloroform zur Lösung. Am Licht wird dieses Salz weit leichter und stärker braun, als das neutrale Sulfat welches beinahe 10 pC weniger Chinin enthält.

Prüfung. Durch die bei Chinin (§ 150) angegebenen Reactionen wird die Anwesenheit von Chinin, ausserdem die Abwesenheit von Baryum und von Schwefelsäure festgestellt und Salzsäure nachgewiesen.

Mit Salpetersäure ($1{,}2$ sp. G.), oder concentrirter Schwefelsäure darf das Salz sich höchstens sehr schwach gelblich, aber nicht roth färben. Letzteres würde z. B. bei Gegenwart von Morphin oder Brucin der Fall sein. Auf Morphin wird ferner auch in folgender Art geprüft. Man schüttelt das Salz mit einer zur Lösung nicht völlig genügenden Menge Chlorwasser. Sollte sich hierbei eine Spur von Färbung zeigen, so gibt man allmählich mehr Chlorwasser zu und erhält bei völliger Reinheit des salzsauren Chinins eine farblose Lösung. Ist demselben auch nur ein halbes Procent Morphinhydrochlorat beigemischt, so entsteht eine schwach aber unverkennbar gelbe Lösung und bei grösserem Morphingehalte färbt sich das nicht gelöste Präparat selbst gelb. Diese Prüfung muss in kürzester Zeit ausgeführt werden, weil bei längerem Stehen mit Chlorwasser die Chininsalze sich auch gelb färben. Man beobachtet die Lösungen von oben in Reagensröhrchen blickend, welche auf weisser Unterlage stehen, und vergleicht einerseits das als Reagens angewendete Chlorwasser, welches in so geringer Menge keine Färbung zeigt, und anderseits eine Probe Chlorwasser, mit dem man eine Spur Morphin oder Morphinsalz schüttelt.

Ferner löst man etwas des zu prüfenden Salzes in Wasser, setzt einen Tropfen Salzsäure zu und hierauf einige Tropfen des frisch dargestellten Gemenges von Ferridcyankalium und Eisenchlorid (§ 137); die gelindeste Erwärmung ruft sogleich

Digitized by Google

einen blauen Niederschlag hervor, sofern Morphin vorhanden ist. Bei *längerem Stehen* jedoch zeigt sich ein solcher, auch wenn kein Morphin vorhanden ist.

§ 156. CHININVALERIANAT. — CHININUM VALERIANICUM.

Darstellung. Man reibt 3 Th. Chinin mit 20 Th. Wasser an, fügt 1 Th. Baldriansäure ($0_{,934}$ sp. G.) und 50 Th. Wasser bei und digerirt unter Umrühren bei 80°, indem man nöthigenfalls noch etwas Chinin zusetzt, so dass eine geringe Menge desselben ungelöst bleibt. Das Filtrat gibt beim Erkalten Krystalle, von denen man die Mutterlauge abgiesst und freiwillig weiter verdunsten lässt oder sie zuerst bei höchstens 70° etwas concentrirt. Erfolgt dieses rasch und bei höherer Temperatur, so färbt sich die Flüssigkeit bräunlich und ein Theil des Salzes scheidet sich in Form öliger Tropfen aus, welche erst nach dem Erkalten krystallinisch erstarren, während sonst schön ausgebildete, farblose Krystalle erhalten werden.

Zusammensetzung.			
	$C^{20}H^{24}N^2O^2$	324	73
	$C^5H^{10}O^2$	102	23
	OH^2	18	4
$C^{20}H^{24}N^2O^2.C^5H^{10}O^2 + OH^2$		444	100

Ein Salz von höherem Wassergehalt wird auf obige Art durchaus nicht erhalten.

Eigenschaften. Das Chininvalerianat bildet glänzende, dünne, sehr schwach nach Baldrian riechende Krystalltafeln des triklinischen Systems, welche schon bei ungefähr 80° firnissartig zusammensintern, bei 100° das Wasser abgeben, auch schon Säure zu verlieren beginnen und sich dann in Wasser nicht mehr vollständig auflösen; ein Theil des Chinins bleibt amorph zurück. Bei 120° kann der Gewichtsverlust des Salzes leicht 14 pC erreichen.

Bei 20° erfordert das Salz 70 Th. Wasser zur Auflösung, bildet aber leicht übersättigte Lösungen. Dieselben sind neutral und trocknen oft in dünner Schicht schon bei 15 bis 20° in offener Schale oder über Schwefelsäure zu einem stark nach Baldriansäure riechenden Firnisse ein, welcher sich nicht wieder vollständig in lauem Wasser auflöst. — In Weingeist ist das Chininvalerianat sehr leicht löslich und scheidet sich beim Verdunsten in Tropfen aus, welche nicht gut krystallisiren.

Digitized by Google

Prüfung. Beim Erwärmen des Salzes mit ein wenig Salpetersäure scheiden sich Tropfen von Valeriansäure ab; in der verdünnten Lösung ist die Gegenwart des Chinins nach § 150 und die Abwesenheit von Schwefelsäure und Salzsäure nachzuweisen. Auch die Bestimmung des Wassergehaltes des Salzes ist von Wichtigkeit, weil angeblich ein Chininvalerianat mit 12 Mol. = 33,6 pC Krystallwasser bestehen soll. Das officinelle Salz darf beim Verweilen im Wasserbade während eines Tages nicht mehr als 4 bis 5 pC verlieren.

Geschichte. Dieses Salz wurde 1843 durch den Prinzen LUCIAN BONAPARTE dargestellt und empfohlen.

§ 157. CHININTANNAT. — CHININUM TANNICUM.

Die wässerige Lösung des Chinins wird durch wässerige Gerbsäurelösung stark getrübt, so lange in 45 000 Theilen der erstern mindestens noch 1 Theil Chinin vorhanden ist. Bleibt Chinin im Überschusse, so fällt das Tannat grau grünlich, das Filtrat schwach grün aus; Gerbsäure nimmt bei Gegenwart des Alcaloïdes ebenso gut diese Färbung an, wie unter dem Einflusse anorganischer Basen.

Gerbsaures Chinin ist in der Kälte in verdünnten Säuren so wenig löslich, dass es aus den in Wasser gelösten Chininsalzen niedergeschlagen werden kann. Von Gerbsäure selbst wird es jedoch reichlich aufgenommen.

1 Mol. Chinin wird aus seiner Lösung als Sulfat durch 1 Mol. Gerbsäure nicht vollständig gefällt, sondern erst durch mindestens 3 Mol., also 1 Mol. neutrales Chininsulfat (= 890) durch 6 Mol. (= 1932) Gerbsäure. Man löst 20 Th. Gerbsäure in 200 Th. kaltem Wasser und lässt durch ein Filtrum 9 Th. Chininsulfat dazu tropfen, welche mit Hülfe der eben ausreichenden Menge Essigsäure im dreissigfachen Gewichte kalten Wassers gelöst worden waren. Die vom Niederschlage abgegossene Flüssigkeit mit Ammoniak versetzt, ohne jedoch ihre saure Reaction aufzuheben, liefert noch mehr Tannat. Man sammelt den Niederschlag auf einem eisenfreien Filtrum und wascht ihn mit wenig Wasser ab. Nach dem Abtropfen wird er an dunkler Stelle ausgebreitet und bei 30° bis 40°, ganz zuletzt erst kurze Zeit bei 100° getrocknet.

Zusammensetzung. Der Darstellung gemäss könnte sich dieselbe für das trockene Salz folgendermassen ergeben:

$C^{20} H^{24} N^2 O^2$	324	25
$3 (C^{14} H^{10} O^9)$	966	75
	1290	100

Digitized by Google

Es bleibt jedoch noch zu beweisen übrig, ob das Präparat eine bestimmte chemische Verbindung ist; in lufttrockenem Zustande enthält es Wasser.

Abweichende Vorschriften der Landespharmacopöe sind daher bei der Darstellung unbedingt einzuhalten.

Eigenschaften. Das aus Chininsalzen gefällte gerbsaure Chinin ist ein lockeres Pulver mit einem Stich in gelblich. Es wird, einmal getrocknet, von kaltem Wasser nur sehr wenig aufgenommen; in etwa 50 Theilen kochenden Wassers ballt es sich anfangs zusammen und löst sich dann zu einer klaren, in der Kälte sich trübenden Flüssigkeit; bei etwas längerer Einwirkung des heissen Wassers scheidet sich jedoch Chinin ab. Ziemlich reichlich ist das Tannat auch in warmem Glycerin löslich, wenig in kochendem Weingeist, Aether, Chloroform. Die weingeistige mit Wasser verdünnte Auflösung fluorescirt deutlich und wird auf Zusatz von Eisenchlorid blauschwarz. In Säuren ist das gerbsaure Chinin, so lange es feucht ist, besonders in der Wärme leicht löslich und fällt bei der Neutralisation, wie auch auf reichlichen Zusatz von Salmiak und manchen andern leicht löslichen Salzen wieder heraus. Ammoniak, Kali oder Naton, nicht die Carbonate, färben das Tannat unter Abscheidung von Chinin schön roth. Übergiesst man es mit Chlorwasser (oder Jodwasser) und fügt etwas Ammoniak bei, so entsteht nicht die grüne Farbe des Thalleiochins, sondern wegen der Gerbsäure eine bald vorübergehende schön rothe Färbung (§ 109). Im Glasrohre erhitzt gibt das Tannat rothen Theer (p. 408).

Prüfung. Man überzeugt sich, dass das Präparat in kaltem Wasser nur in höchst geringer Menge löslich ist und dass das Filtrat keine anderen Säuren als Gerbsäure enthält. Um das Chinin zu bestimmen, reibt man das Tannat mit dem doppelten Gewichte Aetzkalk und Wasser zu einem steifen Brei, trocknet denselben im Wasserbade, pulvert den Rückstand und kocht ihn mehrmals mit Chloroform aus. Das beim Verdunsten zurückbleibende Alcaloïd ist zu wägen und qualitativ nach § 150 zu prüfen.

Geschichte. Seit 1831 in Gebrauch.

§ 153. CHININHALTIGES EISENCITRAT. — CHININUM FERRO-CITRICUM.

In den Verbindungen des Eisens mit nicht flüchtigen organischen Säuren entsteht in wässeriger Lösung durch Alca-

Digitized by Google

lien kein Niederschlag. Aus einer Auflösung von Eisencitrat fällt auch das Chinin kein Eisenhydrat, sondern das Alcaloïd wird langsam aufgenommen; beim Eindampfen der Flüssigkeit bleibt ein amorpher, in Wasser löslicher Rückstand, welcher durch Eintrocknen dünner Schichten auf Glas oder Porzellan in glänzenden Schuppen erhalten wird.

Ein solches Präparat schreibt z. B. Pharmacopoea Germanica vor, indem sie 6 Th. Citronsäure mit 3 Th. Ferrum pulveratum und 100 Wasser unter Umrühren und Digeriren und auf 27 Th. eindampfen, in der filtrirten Flüssigkeit 1 Th. Chinin auflösen und dieselbe weiter zur Syrupconsistenz bringen lässt. Das Chinin fällt man am besten aus der entsprechenden Menge (1,37 Th.) Sulfat durch Ammoniak, wäscht es aus und setzt es noch feucht zu. Das bei dieser Darstellung anfangs gebildete Ferrosalz oxydirt sich während der Arbeit theilweise zu Ferricitrat. Durch das Chinin wird wohl letzteres zerlegt, jedoch kein Eisenhydrat ausgeschieden.

Um das Chinin zu bestimmen, löst man das Präparat in wenig warmem Wasser, setzt Barytwasser bis zu schwach alkalischer Reaction zu, erwärmt kurze Zeit und filtrirt. Der auf dem Filtrum selbst getrocknete Rückstand gibt an warmen Aether das Chinin ab. Um auch auf Cinchonin zu prüfen, kocht man den mit Aether ausgezogenen Rückstand mit viel Weingeist aus, lässt denselben verdunsten, löst das zurückbleibende Alcaloïd in möglichst wenig verdünnter Essigsäure auf, fällt mit Ammoniak und prüft das ausgeschiedene Alcaloïd auf seine Löslichkeit in Aether; Cinchonin würde von demselben nicht gelöst werden.

§ 159. CHINOÏDIN.

Darstellung. Nachdem in der bei Chininsulfat § 152 angegebenen Weise dieses Salz auskrystallisirt ist, enthält die Mutterlauge neben geringen Resten desselben die Sulfate der übrigen krystallisirbaren Basen und des amorphen Alcaloïds. Durch Zusatz von neutralem Natrium-Tartrat kann daraus das schwerlösliche weinsaure Cinchonidin abgeschieden werden, aus dem Filtrate vermittelst Weinsäure der grösste Theil des Chinidins (Conchinins) als Bitartrat. Die dunkelbraune Flüssigkeit liefert endlich auf Zusatz von Ammoniak das amorphe Chinoïdin, gemengt mit mehr oder weniger ansehnlichen Mengen krystallisirbarer Alcaloïde. Der Niederschlag wird mit warmem Wasser durchgeknetet, bis er nichts mehr abgibt, noch warm in Stangen oder Platten geformt und in gelinder Wärme ausgetrocknet.

Digitized by Google

Dieses rohe Chinoïdin kann einer weitern Reinigung unterworfen werden, indem man von der Eigenschaft seiner Salze ausgeht, durch mässig concentrirte Auflösung von Natriumthiosulfat (§ 220) nicht niedergeschlagen zu werden. Man löst zu diesem Ende 320 g rohes Chinoïdin in einem Liter Normal-Salzsäure ($36{,}5$ H Cl in 1000), macht nöthigenfalls schwach alcalisch und sättigt die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff, wenn sie sich kupferhaltig und eisenhaltig erweisen sollte. Auf Zusatz von 124 g Natriumthiosulfat (unterschwefeligsaurem Natrium) in gleich viel Wasser scheidet sich ein dunkelbrauner Syrup ab, welcher sich bei ruhigem Stehen während einiger Tage noch etwas vermehrt. Die klare Flüssigkeit wird dann durch ferneren Zusatz von Thiosulfat nicht mehr gefällt, oder die leichte Trübung verschwindet bei Verdünnung mit Wasser. Man schlägt nun aus derselben das Chinoïdin mit Aetznatron nieder, wäscht es aus und trocknet es im Wasserbade. Das in dieser Art erhaltene braune Pulver, ungefähr $^1/_3$ des Rohmateriales betragend, gibt etwa 70 pC an Aether ab.

Zusammensetzung. Das Chinoïdin ist noch nicht in reiner Form erhalten worden. Gegenwärtig besteht das käufliche Präparat fast ganz aus dieser amorphen Base, deren dunkle Färbung nicht ganz zu beseitigen ist. Während die Industrie es heutzutage versteht, die krystallisirbaren Alcaloïde bis auf geringe Reste aus dem Chinoïdin abzuscheiden, kamen in früherer Zeit z. B. Präparate mit 40 pC Chinidin vor; kaum finden sich gegenwärtig noch ausnahmsweise Chinoïdinsorten, welche erhebliche Mengen von Conchinin oder der andern Basen enthalten. Häufiger dürften wohl Chinicin und Cinchonicin vorhanden sein, welche sich im Laufe der Fabrication bilden mögen. Neutrale Auflösung des rohen Chinoïdins in Salzsäure gibt auf Zusatz leichter löslicher Salze verschiedenster Art einen schwarzen Niederschlag, welcher nicht selten *Chinovin* enthält, das in Aether übergeführt werden kann, wenn der Niederschlag mit ungesäuertem Wasser und Aether geschüttelt wird.

Eigenschaften. Das gewöhnliche käufliche Chinoïdin bildet eine fast schwarze, in der Kälte glänzend muschelig brechende Masse, welche meist unter 100° erweicht; auch das dunkelbraune Pulver ballt sich leicht zusammen. In Weingeist von $0{,}810$ sp. Gew. und verdünnten Säuren ist es leicht löslich; die weingeistige Lösung reagirt alcalisch. Die Lösung in Säuren wird durch Zusatz leicht löslicher Salze, z. B. Kochsalz, Natriumnitrat, ausgefällt, indem amorphes Chinoïdinsalz niederfällt und die Salze der krystallisirbaren Basen, welche noch vorhanden sein können, als weniger gefärbte Schicht in Auflösung

Digitized by Google

bleiben und daraus auch wohl noch zu gute gemacht werden können. Eine ähnliche Theilung tritt ein, wenn man die alcoholische Auflösung von 16 Th. Chinoïdin mit 5 Th. Schwefelsäure von $1{,}830$ sp. G. versetzt, welche mit starkem Weingeist verdünnt war; das Chinoïdinsulfat bildet einen schweren braunen, oder bei Anwendung des nach den obigen Angaben gereinigten Chinoïdins hellbräunlichen Syrup.

Das Chinoïdin liefert eine amorphe, dem Herapathit (siehe bei Chininsulfat § 417) entsprechende Verbindung, welche sich aber schon in 6 Th. kalten Weingeistes ($0{,}830$ sp. G.) auflöst. Diese Flüssigkeit gibt mit der geringsten Menge Monochininsulfat (saurem Sulfat) sofort einen Niederschlag von Herapathit, welcher bei genügender Menge der Chinoïdinlösung alles Chinin enthält. Dieses *Reagens auf Chinin* wird in nachstehender Art erhalten. 2 Th. des rohen Chinoïdins zerreibt man mit Bimstein oder Sand, zieht mit Aether aus, gibt mit Weingeist verdünnte titrirte Schwefelsäure dazu bis zur Neutralisation, worauf man noch genau dieselbe Menge Schwefelsäure zusetzt. Durch Vermischung mit 1 Th. Jod, gelöst in 20 Th. Wasser, welches 2 Th. Jodkalium enthält, entsteht ein bei 15° gelber, bei 15° bis 30° mehr rother und bei 30° erweichender Niederschlag von Chinoïdin-Herapathit, welchen man mit Wasser auswäscht und bei 25° trocknet.

Die von demselben abgegossene Flüssigkeit, vermittelst schwefeliger Säure entfärbt und mit Natron übersättigt, gibt an Aether Chinoïdin ab.

Prüfung. Das Chinoïdin muss in verdünnten Säuren und in Weingeist ($0{,}830$ sp. Gew.) vollkommen löslich sein und darf an Wasser nichts abgeben. Manche anorganische Beimengungen würden schon hierbei zurückbleiben, andere sich zu erkennen geben, wenn eine Probe verbrannt wird, was allerdings nur äusserst langsam von statten geht. Man verkohlt zuerst die Probe, befeuchtet den Rückstand mit Wasser, trocknet und glüht auf's neue. Bei mehrmaliger Wiederholung dieses Verfahrens tropft man zuletzt etwas Salpetersäure auf die Kohle und erhält schliesslich einen Rückstand, der sich weiter untersuchen lässt. Nicht ganz selten ist derselbe schon kupferhaltig befunden worden; das Kupfer scheint in Form einer organischen Verbindung in das Chinoïdin zu gelangen, welche leicht von Aether aufgenommen wird.

Das Chinoïdin wird von den Fabriken von sehr wechselnder Beschaffenheit geliefert; es eignet sich nicht zur Reinigung im pharmaceutischen Laboratorium und ist auch einer befriedigenden Prüfung so wenig zugänglich, dass es kein eigentlich empfehlenswerthes Heilmittel darstellt.

Digitized by Google

Der Name *Quinetum* (dem Ausdrucke Arboretum entsprechend gebildet) ist dem Präparate beigelegt worden, welches erhalten wird durch Fällung der Auszüge indischer Rinde von Cinchona succirubra mit Natron. Diese Cinchone pflegt die Mehrzahl der Chinaalcaloïde zu enthalten; der nach dem Trocknen pulverige, nur schwach gelbliche Niederschlag besitzt, bei verhältnissmässig billigem Preise, wie angenommen wird, grössere Heilkraft als eines der Alcaloïde allein.

Geschichte. SERTÜRNER gab 1829 eine sehr umständliche Vorschrift zur Darstellung eines braunen, amorphen Alcaloïdes aus Calisaya-China, welches er *Chinioïdin* nannte und für weit heilkräftiger hielt als das Chinin. Der Name ist seither für das oben geschilderte Präparat üblich geworden.

§ 160. CINCHONIN.

Darstellung. Bei der Fabrication des Chinins wird aus dem Gemenge der Alcaloïde mit Gyps und Kalk durch Weingeist auch das Cinchonin ausgezogen. Wenn es reichlich vorhanden ist, so kann ein Theil desselben schon beim Erkalten aus der Auflösung herauskrystallisiren, indem es sich in Alcohol so wenig löst, dass bei 17° über 100 Th. Weingeist von 0,830 sp. G. erforderlich sind, um 1 Thl. Cinchonin aufzunehmen, während das Chinin nur sein dreifaches Gewicht Weingeist beansprucht; auch die übrigen Chinaalcaloïde sind in Weingeist leichter löslich als das Cinchonin. Da aber die hier in Betracht kommenden Chinarinden in der Regel, neben andern Basen, weniger als 2 pC Cinchonin enthalten, so bleibt dasselbe grösstentheils bei der Darstellung des neutralen Chininsulfates in der Mutterlauge, weil das Cinchoninsulfat bei 17° in ungefähr 70 Th. Wassers gelöst bleibt, das entsprechende Chininsalz hingegen nahezu 800 Th. Wasser zur Auflösung bedarf. Aus der vom schwefelsauren Chinin getrennten Mutterlauge fällt nach Zusatz von neutralem Natriumtartrat weinsaures Cinchonidin heraus, dessen Abscheidung sich gewöhnlich wohl lohnt und sehr vollständig erreicht wird, da das Cinchonidintartrat $C^4H^6O^6\,2\,C^{20}H^{24}N^2O + 2\,OH^2$ bei 17° über 1200 Th. Wasser bedarf, während die Tartrate des Cinchonins und Chinidins sich schon in 30 bis 40 Th. auflösen.

Seltener kommt in den für die Chininfabrication jetzt bevorzugten Rinden so viel Conchinin vor, dass es der Mühe werth ist, auch dieses noch, durch Jodkalium, abzuscheiden. Das Cinchonin wird schliesslich durch Natron gefällt, der Nieder-

Digitized by Google

schlag aus kochendem Weingeist umkrystallisirt, die Krystalle mit wenig Weingeist gewaschen und in neutrales Sulfat verwandelt. Dieses Salz unterwirft man durch Umkrystallisiren aus Wasser weiterer Reinigung, fällt das Cinchonin aus der Auflösung mit Ammoniak und lässt es schliesslich aus Weingeist krystallisiren. Der geringe Werth des Cinchonins und seiner Salze erlaubt nicht, Rinden fabrikmässig eigens auf dasselbe zu verarbeiten; es ist immer nur Nebenproduct bei der Darstellung des Chinins.

Zusammensetzung.			
20 C	240	77,19
24 H	24	7,18
2 N	28	9,11
O	16	5,12
$C^{20}H^{24}N^2O$	308	100,00

Das Cinchonin ist nicht im Stande, mit Wassergehalt zu krystallisiren.

Nach andern Angaben soll das Cinchonin der Formel $C^{19}H^{22}N^2O$ entsprechen und von einer in Alcohol leichter löslichen Base $C^{19}H^{24}N^2O$ begleitet sein.

Eigenschaften. Das Cinchonin bildet Krystalle des monoklinischen Systems, welche sich bei 220° zu verflüchtigen beginnen und im Gasstrome in langen Nadeln sublimirt werden können; sie lassen sich bei ungefähr 250° schmelzen, doch tritt bald Zersetzung ein. Dieses Alcaloïd bedarf zur Auflösung weit grössere Mengen der verschiedenen Flüssigkeiten als das Chinin und die andern Chinabasen. So sind für 1 Th. Cinchonin bei 17° erforderlich: 3700 Th. Wasser, 370 Th. Aether, 280 Th. reines Chloroform, 120 Th. Weingeist von 0,833 sp. G. und nicht viel mehr Aceton.

Auch in Alkalien und in kochendem Wasser ist das Cinchonin nicht erheblich leichter löslich als in kaltem Wasser, es ist aus kochendem Wasser nicht krystallisirt zu erhalten wie das Chinin.

Die wässerige Lösung des Cinchonins reagirt alkalisch, schmeckt bitter und zeigt keine Fluorescenz, wenn sie angesäuert wird. Die Auflösungen des Cinchonins und seiner Salze drehen die Polarisationsebene nach rechts; der Betrag der Ablenkung ist bei gleichen Mengen des Alcaloïdes je nach der Natur des Lösungsmittels, auch wenn demselben kein Drehungsvermögen zukommt, verschieden.

Durch Brom oder Chlor und Ammoniak können in Lösungen des Cinchonins keine Färbungen hervorgerufen werden, überhaupt bietet dasselbe keine einzige characteristische Reaction dar. Cinchoninsalze werden durch Ferrocyankalium gefällt;

Digitized by Google

beim Erwärmen löst sich die Verbindung in der Flüssigkeit selbst sehr leicht auf und krystallisirt beim Erkalten deutlich, während die in gleicher Weise dargestellte entsprechende Chininverbindung amorph ausfällt.

Das Cinchonin ist in trockenem und befeuchtetem Zustande, sowie in wässeriger Lösung dem Lichte gegenüber weit beständiger als das Chinin und bräunt sich nur äusserst langsam. Die wässerige Auflösung des Cinchonins wird, im Gegensatze zu derjenigen des Chinins, nicht gefällt durch Quecksilberbromid und Sublimat.

Prüfung. Man glüht Cinchonin mit etwas Zucker oder fein geschnittener Baumwolle und erhält den rothen Theer, welcher für die Gegenwart einer Chinabase spricht. Uebergiesst man das Cinchonin mit etwas concentrirter Salpetersäure, so darf sich dieselbe nicht färben und die mit Wasser verdünnte Auflösung darf nicht fluoresciren. Schon hierdurch ist die Anwesenheit von Chinin und Conchinin ausgeschlossen; das dem Cinchonin gleich zusammengesetzte Cinchonidin, welches nicht fluorescirt, ist durch grössere Löslichkeit in Aether verschieden (siehe bei Cinchoninsulfat). Seine Darstellung ist übrigens so umständlich, dass es kaum jemals dem Cinchonin beigemischt wird.

Auf ganz fremdartige Substanzen prüft man das Cinchonin ähnlich, wie bei Chinin angegeben.

§ 161.

Derivate und Zersetzungsproducte.

Durch Behandlung mit Kaliumpermanganat entsteht aus dem Cinchonin ausser Ameisensäure hauptsächlich das krystallisirbare, in verdünnten Säuren und Alkalien lösliche, nicht basische *Cinchotenin* $C^{18}H^{20}N^2O^3 + 3\,OH^2$.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam bilden sich gleichzeitig leicht *krystallisirendes Hydrocinchonin* $C^{19}H^{23}N^2O$ und meist *amorphes Hydrocinchonin* $C^{19}H^{24}N^2O$, das jedoch auch krystallisirt erhalten werden kann.

Versetzt man 1 Mol. salzsaures Cinchonin in Weingeist von $0{,}890$ unter Abkühlung mit 1 Mol. Brom in Alcohol, so wird aus der Flüssigkeit durch Ammoniak *Monobromcinchonin* abgeschieden, welches nach kurzer Zeit krystallinisch anschiesst. Durch Kochen mit weingeistigem Kali wird daraus Bromkalium und *Oxycinchonin* gebildet:

$$\underset{\text{Bromcinchonin}}{C^{20}H^{23}BrN^2O} \cdot KOH = KBr \cdot \underset{\text{Oxycinchonin}}{C^{20}H^{24}N^2O^2}$$

Digitized by Google

Letzteres wird aus der vom Bromkalium abgegossenen Flüssigkeit durch Wasser gefällt und wiederholt mit weingeistigem Kali gekocht, bis alles Brom weggeführt ist. Endlich leitet man Kohlensäure in die Auflösung, verdampft zur Trockne, wascht mit heissem Wasser das Kaliumcarbonat und den Rest von Bromkalium aus und krystallisirt das Oxycinchonin aus Alcohol um. Die Mutterlaugen werden hierbei nicht durch Eindampfen concentrirt, sondern durch Wasser verdünnt und das niedergefallene Alcaloïd in wenig heissem Weingeist gelöst, weil die Auflösungen des Oxycinchonins an der Luft sehr bald braun werden.

Das Oxycinchonin krystallisirt ausgezeichnet gut; es ist procentisch gleich zusammengesetzt wie das Chinin, aber die Auflösungen des ersteren drehen die Polarisationsebene in demselben Sinne wie das Cinchonin und zeigen weder Fluorescenz noch die Thalleiochin-Reaction (p. 410). Anderseits unterscheiden sich jedoch die Salze des Oxycinchonins von denen des Cinchonins, indem sie weniger gut krystallisiren und durch Ferrocyankalium nicht gefällt werden; wird Oxycinchonin durch Ammoniak ausgeschieden, so löst es sich leicht in Aether auf. — In ähnlicher Weise lässt sich aus dem Cinchonidin ein mit dem Chinin isomeres und in gleichem Sinne wie letzteres drehendes *Oxycinchonidin* darstellen.

Auf oben angedeutete Art sind auch Bibromcinchonin und Bioxycinchonin $C^{20}H^{24}N^2O^3$ zu erhalten.

Wenn Cinchonin mit dem zehnfachen Gewichte Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. gekocht wird, so beginnt nach einiger Zeit eine stürmische Einwirkung, welche man je nach Bedarf mässigt und wieder unterstützt, indem man die übergegangene Säure zurückgiesst. Nach tagelangem Kochen und weiterem Zusatz von Salpetersäure wird die Flüssigkeit unter Umrühren zur dicken Syrupsconsistenz eingedampft, sobald sie mit Ammoniak einen im Ueberschusse löslichen Niederschlag liefert. Hierauf wird der Syrup allmählich mit so viel Wasser verdünnt, dass die Flüssigkeit zehnmal mehr wiegt als das verarbeitete Alcaloïd. Nach einem Tage findet sich in derselben eine ansehnliche Krystallisation von *Chinolsäure* $C^9H^6(NO^2)NO^2$, welche in Wasser, Alcohol, Aether fast unlöslich ist, aber aus concentrirter heisser Salzsäure mit HCl verbunden krystallisirt. Aus diesen Krystallen wird die Chinolsäure durch viel Wasser vollständig abgeschieden.

Die von der Chinolsäure abgegossene Flüssigkeit gibt an Aether noch etwas der erstern ab, worauf sie freiwilliger Verdunstung überlassen wird. Nach einiger Zeit treten krystalli-

Digitized by Google

nische Krusten eines Gemenges von *Oxycinchomeronsäure* $C^{11}H^8N^2O^8$ und *Cinchoninsäure* $C^{20}H^{14}N^2O^4$ mit wenig *Cinchomeronsäure* $C^{11}H^8N^2O^6$ auf und weiterhin liefert die Mutterlauge hauptsächlich noch Krystalle von Cinchoninsäure. Schliesslich gewinnt man daraus ferner einen in Wasser äusserst leicht löslichen basischen Körper $C^{16}H^{18}N^2O^5$, dessen Chlorwasserstoffverbindung eben so gut krystallisirt wie das Nitrat und Sulfat. Diese Base und ihre Salze reduciren in wässeriger Lösung alkalisches Kupfertartrat so kräftig wie der Traubenzucker. — Die Trennung der oben genannten drei Säuren wird erreicht, indem man sie in heisser sehr verdünnter Salpetersäure aufgelöst mit Kreide beinahe neutralisirt, worauf nach dem Erkalten das Calciumsalz der Oxycinchomeronsäure anschiesst, welches durch Salzsäure zerlegt wird. Die von dem oxycinchomeronsauren Calcium abgegossene Flüssigkeit, bis zur Salzhaut eingedampft und mit Salzsäure angesäuert, gibt nach einigem Stehen ein Krystallmehl von Cinchomeronsäure. In Lösung bleibt nun noch hauptsächlich Cinchoninsäure; man verjagt unter Ersatz des Wassers die Salzsäure aus der Flüssigkeit und gewinnt dann beim Eindampfen Cinchoninsäure, welche noch Cinchomeronsäure enthält. Aus der heissen wässerigen Lösung des Gemisches beider Säuren fällt auf Zusatz von Kupferacetat zuerst das hellblaue undeutlich krystallinische Kupfersalz der Cinchomeronsäure heraus, nach dessen Beseitigung durch weitern Zusatz von Kupferacetat in der Wärme prächtige dunkelblaue Krystalle des cinchoninsauren Kupfers erhalten werden.

Diese Producte der Einwirkung der Salpetersäure, von der Cinchoninsäure abgesehen, gehören einer Gruppe mit C^9 und einer zweiten mit C^{11} an. In die erstere fällt ausser der Chinolsäure auch das Chinolin, eine flüchtige flüssige Base, welche bei der Schmelzung der Chinaalcaloïde mit Kali entsteht und vermuthlich auch im Steinkohlentheer vorkommt. Eine Beziehung des Chinolins und der Chinolsäure ist aus folgenden Formeln ersichtlich:

C^9H^7N Chinolin und $C^9H^4\left\{\begin{matrix}{}^2OH\\NO^2\end{matrix}\right.N$ Chinolsäure.

Wird die Formel der Cinchoninsäure halbirt, so erscheint sie als Carboxylderivat des Chinolins:

$$2\,(C^9H^6N.COOH) = \underset{\text{Cinchoninsäure}}{C^{20}H^{14}N^2O^4}$$

Die Cinchomeronsäure scheint nach der Formel $C^8H^5N^2\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\\COOH\end{matrix}\right.$ gebaut zu sein, die Oxycinchomeronsäure

Digitized by Google

nach $C^8H^3(OH)^2N^2\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\\COOH\end{matrix}\right.$; aus beiden lässt sich vermittelst Natriumamalgam der Stickstoff in Form von Ammoniak entfernen, worauf *Cinchonsäure* $C^8H^8(OH)^3\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\\COOH\end{matrix}\right.$ erhalten wird:

$$\underset{\text{Cinchomeronsäure}}{C^{11}H^8N^2O^6} \cdot 6H \cdot 3OH^2 = 2NH^3 \cdot \underset{\text{Cinchonsäure}}{C^{11}H^{14}O^9}$$

Diese beiden Säuren sind daher von einem Kohlenwasserstoffe C^8H^{11} abzuleiten, an welchen sich auch wohl der oben erwähnte basische Körper $C^{16}H^{18}N^2O^5$ anreiht.

Das mit dem Cinchonin isomere Cinchonidin gibt mit Salpetersäure dieselben Abkömmlinge, wie das Cinchonin.

Geschichte. Die Bezeichnung Cinchonino wurde 1812 durch GOMES in Lissabon einem krystallinischen Präparate beigelegt, dass er aus alcoholischem Extract der Chinarinde mit Kali abgeschieden und aus Weingeist umkrystallisirt hatte. Dass dieses „Cinchonin" basische Eigenschaften besitze, bemerkte 1820 HOUTOU-LABILLARDIÈRE; PELLETIER und CAVENTOU, dessen Beobachtung verfolgend, zeigten alsbald, dass die Chinarinden zwei Basen enthalten, welche sie nun als Quinine und Cinchonine bezeichneten. Die Formeln beider wurden 1838 von LIEBIG und von REGNAULT sicher gestellt. Ein mit dem Cinchonin isomeres Alcaloïd wurde 1847 durch F. L. WINCKLER in Darmstadt aus der Rinde von *Cinchona tucujensis* KARSTEN (Maracaibo-China) unter dem Namen *Chinidin* zuerst dargestellt, 1853 von PASTEUR scharf unterschieden und als *Cinchonidin* bezeichnet.

§ 162. CINCHONINSULFAT. — CINCHONINUM SULFURICUM.

Darstellung. Man zerreibt Cinchonin mit 20 Th. heissem Wasser und tropft bis zur Neutralisation verdünnte Schwefelsäure dazu; beim Erkalten krystallisirt der grösste Theil des Sulfates heraus.

Zusammensetzung	$2\,C^{20}H^{24}N^2O$	616	82,11
	SO^4H^2	98	13,11
	$2\,OH^2$	36	4,78
$SO^4H^2\,(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2 + 2\,OH^2$		750	100,00

Eigenschaften. Ansehnliche harte glänzende Säulen des

Digitized by Google

monoklinischen Systems, welche deutlicher alcalisch reagiren als das Chininsulfat. Sie lösen sich in 80 Th. Wasser von 17°, in 14 Th. kochendem Wasser und bilden leicht übersättigte Lösungen. Das Cinchoninsulfat ist bei 17° in 10 Th. Weingeist von $0{,}830$ und in weit weniger hochendem Weingeist löslich. Bei 100° verliert es das Krystallwasser und löst sich dann bei 15° in 60 Th., bei 62° in 22 Th. Chloroform, nicht in Aether.

Löst man das neutrale Cinchoninsulfat in verdünnter Schwefelsäure und concentrirt die Lösung, so entsteht das nicht so ganz leicht krystallisirende saure Sulfat oder Monocinchoninsulfat $C^{20} H^{24} N^2 O, S O^4 H^2 + 4 O H^2$. Es löst sich schon in der Hälfte seines Gewichtes Wasser von 14°, erst in 100 Th. absolutem Alcohol. Erhitzt man entwässertes Cinchoninbisulfat während einiger Minuten auf 130°, so verwandelt es sich in das Bisulfat des *Cinchonicins*. Aus der wässerigen Lösung desselben wird durch Ammoniak die freie Basis abgeschieden und in Aether gelöst. Das Cinchonicin ist amorph, liefert aber ein gut krystallisirendes Oxalat.

Prüfung des neutralen Sulfates. Das entwässerte Salz bedarf zur Lösung bei 15° nicht mehr als 60 Th. reines Chloroform, während das entsprechende Salz des Cinchonidins sich erst in 1000 Th. löst. Das freie Cinchonidin ist dagegen schon in 76 Th. Aether löslich, unterscheidet sich also in dieser Richtung hinlänglich von dem Cinchonin. Da Cinchonidin links und Cinchonin rechts dreht, so muss eine Beimischung des erstern im Cinchonin und seinen Salzen sich bei der Bestimmung des Drehungsvermögens kundgeben. Ein Gehalt an Chinin und Chinidin(Conchinin) verräth sich durch die Fluorescenz, wobei zu erinnern ist, dass noch sehr geringe Mengen der beiden letztern Alcaloïde die Fluorescenz zu veranlassen im Stande sind.

Das Cinchonin und sein Sulfat pflegen im Handel nahezu rein vorzukommen; selten werden sich fremde Stoffe darin finden. Es bietet in seinem Verhalten weniger Eigenthümlichkeiten dar, als die übrigen Chinabasen, so dass es schwieriger ist, das erstere überhaupt nachzuweisen, als die letztern von Cinchonin zu unterscheiden.

§ 163.
CONIIN.

Darstellung. Das Coniin ist ausschliesslich in *Conium maculatum* L. enthalten und zwar, vermuthlich an Aepfelsäure gebunden, am reichlichsten, bis zu ungefähr $^1/_5$ pC, in den

Digitized by Google

beinahe ausgereiften Früchtchen. Kraut und Blüthen sind so arm an Coniin, dass sie sich zu dessen Darstellung nicht eignen. Man bereitet vermittelst sehr schwach angesäuertem Weingeist ein Extract der Früchte, mischt es mit Kalkmilch oder Natronlauge und unterwirft es sogleich der Destillation.

Das Destillat wird mit Oxalsäure neutralisirt, stark concentrirt und mit ätherhaltigem absolutem Alcohol gemischt, welcher das Coniinoxalat aufnimmt und Ammoniumsalz zurücklässt. Aus dem Filtrat zieht man den Aether und Alcohol ab, fügt Natron bei und führt das Coniin in Aether über. Diese Lösung wird erst im Wasserbade von Aether befreit, hierauf destillirt man im Ölbade bei 140° in Wasserstoffgas das Coniin ab, indem man die zuerst übergehenden noch gefärbten Antheile beseitigt. Die weitere Reinigung erreicht man durch Umkrystallisiren des Oxalates oder des salzsauren Coniins aus Weingeist. Zuletzt wird das Alcaloïd wieder abgeschieden, mit festem Aetznatron entwässert und in trockenem Wasserstoff rectificirt.

Zusammensetzung.			
	8 C	96	76,8
	15 H	15	12,0
	N	14	11,2
$C^8H^{14} = NH$		125	100,0

Das durch Kochen des Hyoscyamins mit Baryt auftretende krystallisirbare *Hyoscin* $C^6H^{13}N$ dürfte wohl in naher Beziehung zum Coniin stehen.

Eigenschaften. Das Coniin ist eine farblose Flüssigkeit von 0,846 sp. G. bei 12,5°, welche in einer nicht sauerstoffhaltigen Atmosphäre bei 170° unzersetzt siedet. In luftverdünntem Raume erfolgt die Verdampfung schon bei gewönlicher Temperatur sehr leicht, aber in Berührung mit Luft oder Wasserdampf verändert sich das Coniin rasch; einige Tropfen in einem Uhrglase verdampfen auf dem Wasserbade ohne Rückstand. Dasselbe besitzt einen eigenthümlichen Geruch, schmeckt sehr anhaltend scharf, an Tabak erinnernd, und ist sehr giftig, wenn auch in geringerem Grade als z. B. das Nicotin. Coniin dreht die Polarisationsebene rechts; in 25 mm langer Säule des WILD'schen Polaristrobometers zeigte eine Probe z. B. 13,7° Ablenkung, eine andere aus derselben Quelle (MERCK) unter genau gleichen Umständen jedoch nur 2°; Wasser, Alcohol, Chloroform verringern das Drehungsvermögen des Coniins. Vollkommen von Ammoniak und Wasser freies Coniin reagirt nicht alkalisch auf Lakmuspapier, wohl aber das gewöhnliche käufliche Alcaloïd. Erwärmt man dasselbe, so ent-

Digitized by Google

zünden sich die Dämpfe sehr leicht an der Flamme und brennen ruhig fort; auf Chromsäure getropftes Coniin entzündet sich heftig.

5 Th. Coniin nehmen bei + 2° einen Theil Wasser auf; die klare Flüssigkeit trübt sich bei Temperaturerhöhung und wird schon in der Hand wolkig. Ebenso verhält sich Wasser, welches man in der Kälte mit Coniin sättigt; bei 17° löst sich letzteres in 100 Th. Wasser klar. Coniin ist mischbar mit Aceton, Aether, Alcohol. Petroleumäther und krystallisirbares Benzol werden von kaltem Coniin in geringer Menge klar aufgenommen, aber beim Erwärmen trüben sich die Mischungen, besonders wenn das Alcaloïd nicht absolut wasserfrei war, ebenso bei vermehrtem Zusatze der zuerst genannten Flüssigkeit; auch in Chloroform ist Coniin wenig löslich. Schwefelkohlenstoff wird durch dasselbe angegriffen; besonders beim Erwärmen färbt er sich unter Abscheidung von Schwefel gelb.

Wenn man aus einem Gemisch von gleich viel concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure trockenes Chlorwasserstoffgas entwickelt und es an einer Porzellanschale auffängt, in welcher eine ätherische Coniinlösung an den Wandungen herumgeführt worden war, so färben sich die geringen Mengen des zurückgebliebenen Alcaloïdes grünblau. Diese Reaction gelingt nicht immer beim ersten Versuch.

Das Coniin verhält sich zu den Salzlösungen der Schwermetalle und des Aluminiums dem Ammoniak ähnlich; der in Silbersalzen entstehende Niederschlag löst sich in überschüssigem, mit etwas Weingeist versetztem Coniin wieder auf, nicht aber der Niederschlag, welcher in Kupferoxydsalzen entsteht. Schüttelt man überschüssiges Coniin mit der Auflösung eines Kupfersalzes, so enthält das Filtrat kein Kupfer.

Erwärmt man Coniin gelinde mit gepulvertem entwässertem Chlorcalcium, so ärystallisiren beim Erkalten lange, in chloroformhaltigem Alcohol lösliche, luftbeständige Nadeln einer Verbindung des erstern mit Chlorcalcium heraus; man kann daher das Alcaloïd nicht wohl vermittelst Chlorcalcium entwässern.

Befeuchtet man die Wandungen eines Glasgefässes gleichmässig mit Coniin, das man mit Aether verdünnt hat, bläst den Aether weg, lässt ein wenig Bromdampf in das Gefäss fallen und setzt es auf das Wasserbad, so überspinnt sich das Glas mit zierlichen Krystallisationen von bromwasserstoffsaurem Coniin, welche farblos sind, wenn nicht zu viel Brom angewendet wurde, und aus Weingeist umkrystallisirt werden können. Coniin neben einem Tropfen concentrirter Salzsäure unter eine Glocke hingestellt, erstarrt bald zu farblosen Krystallen des Salzes $NC^8H^{15}.HCl$, welche über Aetzkalk getrocknet werden können,

Digitized by Google

an der Luft aber zerfliessen und beim Abdampfen unter Färbung der Flüssigkeit zersetzt werden.

Das Coniin löst sehr rasch Schwefel zu einer rothgelben Flüssigkeit auf; mit einer Eiweisslösung geschüttelt, erhebt es sich als etwas trübe Schicht, welche sich nur äusterst langsam klärt, doch ohne eine Coagulation des Eiweisses zu zeigen.

Die bei 17° gesättigte wässerige Coniinlösung wird selbst nachdem sie ein Jahr lang gestanden, noch stark getrübt durch wässeriges Chlor, Brom und Jod, durch Tannin, Jodkalium-Jodquecksilber, Quecksilberchlorid, Quecksilberbromid, Picrinsäure.

In der alcoholischen, nicht in der wässerigen Lösung des salzsauren Coniins erzeugt Platinchlorid einen in Wasser leicht löslichen Niederschlag $(C^8 H^{15} N.H Cl)^2 Pt Cl^4$, welcher aus Weingeist in Krystallen erhalten wird.

Das so wenig haltbare Coniin ist in der Receptur nicht bequem zu handhaben; durch Neutralisation desselben mit Bromwasserstoffsäure (Darstellung bei Bromkalium) erhält man farblose Krystalle von Coniinhydrobromat $H Br C^8 H^{14} N H$, worin 60,7 pC Coniin enthalten sind. Dieses farblose, ziemlich luftbeständige Salz scheint berufen zu sein, das freie Alcaloïd aus der Praxis zu verdrängen.

§ 164.

Derivate und Zersetzungsproducte. In der Natur ist das Coniin, abgesehen von Ammoniaksalzen, auch begleitet von *Methylconiin* $N\begin{cases} C^8 H^{14} \\ C H^3 \end{cases}$, *Conydrin* und äusserst geringen Mengen einer Base von der Formel $N\begin{cases} C^{14} H^{12} \\ H \end{cases}$

Aus 100 kg frischen Blüthen des Conium lassen sich etwa 6 g, aus frischen Früchten doppelt so viel Conydrin erhalten. Dasselbe sublimirt im Retortenhalse in farblosen Krystallblättern, wenn das rohe Coniin möglichst langsam im Wasserstoffstrome destillirt wird. Die Krystalle sind von Coniin durchdrungen, welches bei guter Abkühlung noch viel Conydrin abgibt; dieses wird durch Pressen und Umkrystallisiren aus Aether gereinigt. Die Krystalle des Conydrins schmelzen bei 121° und verdampfen schon unter 100° obwohl ihr Siedepunkt bei 224° liegt; sie riechen dem Coniin ähnlich und besitzen basische Eigenschaften. Die Chlorwasserstoffverbindung des Conydrins krystallisirt nicht. Das Conydrin $C^8 H^{17} N O$ unterscheidet sich vom Coniin durch einen Mehrgehalt von $O H^2$; wird ersteres

Digitized by Google

in luftfreier zugeschmolzener Röhre mit 3 Th. Phosphorsäureanhydrid auf 200° erhitzt, so erhält man Coniin, ebenso bei Behandlung mit Natrium. Conydrin wirkt etwas weniger giftig als Coniin.

Wird entwässertes Coniin mit trockenem Salpetrigsäuredampf unter guter Kühlung gesättigt und die Flüssigkeit mit Wasser geschüttelt, so erhält man eine nach dem Waschen mit sehr verdünnter Sodalösung neutrale, aromatische, giftige Flüssigkeit, das *Azoconydrin*:

$$\underset{\text{Coniin}}{C^8H^{15}N} \cdot N^2O^3 \cdot OH^2 = NO^3H \cdot \underset{\text{Azoconydrin}}{C^8H^{16}N^2O},$$

Durch Wasserstoff wird dasselbe wieder in Coniin verwandelt:

$$C^8H^{16}N^2O \cdot 4H = OH^2 \cdot NH^3 \cdot C^8H^{15}N$$

Mit Phosphorsäureanhydrid auf 80° erwärmtes Azoconydrin erleidet eine stürmische Zersetzung, indem *Conylen* abdestillirt und Stickstoff entweicht:

$$C^8H^{16}N^2O \cdot P^2O^5 = \underset{\text{Metaphosphorsäure}}{2(PO^3H)} \cdot 2N \cdot \underset{\text{Conylen}}{C^8H^{14}}$$

Das Conylen ist eine nicht giftige, unangenehm riechende Flüssigkeit von 0,761 spec. Gew. bei 15°, welche bei 126° siedet, in Wasser unlöslich ist, sich aber mit Aether und Alcohol mischt. Mit Brom verbindet sich das Conylen sehr begierig zu der widerlich senfartig riechenden Flüssigkeit $C^8H^{14}Br^2$. Diese mit Silberacetat und Eisessig erwärmt, liefert Diacetylconylen $C^8H^{14}(C^2H^3O)^2O^2$, welches sich durch Kalihydrat in Conylenalcohol $\left.\begin{matrix}C^8H^{14}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$ überführen lässt.

Durch vorsichtige Oxydation des Butylalcohols mit Kaliumchromat und Schwefelsäure gewinnt man Butylaldehyd und nach längerer Berührung desselben mit alcoholischem Ammoniak, zuletzt bei 100°, entstehen verschiedene Producte, worunter auch basische Butyraldine, z. B.:

$$\underset{\text{Butylaldehyd}}{2C^4H^8O} \cdot NH^3 = OH^2 \cdot \underset{\text{Butyraldin}}{C^8H^{17}NO}$$

Die Butyraldine sind isomer mit Conydrin, in salzsaurer Lösung liefern sie mit Platinchlorid Verbindungen, welche auf 140° erhitzt ein mit Coniin procentisch gleich zusammengesetztes Product, das *Paraconiin*, geben.

Dieses entsteht auch aus dem Butyraldin selbst, welches

Digitized by Google

aus der Platinverbindung abgeschieden wird. Das Paraconiin besitzt giftige Eigenschaften, aber kein Drehungsvermögen; sein specifisches Gewicht und Siedepunkt stimmen nahezu mit denen des Coniins überein.

Das Coniin ist eine Imidbase; es geht mit Alkyljodüren Verbindungen ein, liefert z. B. mit Methyljodür jodwasserstoffsaures Methylconiin:

$$C^8H^{14}HN + CH^3J = C^8H^{14}(CH^3)N, HJ$$

Das Methylconiin vereinigt sich nochmals mit Methyljodür zu Methylconiiniumjodür:

$$C^8H^{14}(CH^3)N + CH^3J = C^8H^{14}(CH^3)^2NJ$$

Aus derartigen Verbindungen kann durch Silberoxyd Dimethylconiiniumhydrat $C^8H^{14}(CH^3)^2NOH$ abgeschieden werden. Das Paraconiin hingegen gibt sofort das entsprechende Paraconiiniumjodür, ist also keine Imidbase.

Prüfung des Coniins. Dieselbe kann besonders auf *Wassergehalt* und Beimischung von *Ammoniak* und Nicotin gerichtet sein. Coniin, das beim Erwärmen im Wasserbade klar bleibt, kann nur unbedeutende Mengen von Wasser enthalten. Verdünnt man Kupfervitriollösung bis beinahe zur Farblosigkeit und schüttelt einen Tropfen derselben mit einigen Tropfen Coniin, so wird grünliches Kupferhydrat gefällt. Ist aber Ammoniak zugegen, so entsteht eine blaue Färbung; doch ist diese Probe auf Ammoniak nicht scharf. — Mischt man 2 Th. Coniin mit 1 Th. Wasser und neutralisirt mit Oxalsäure, so krystallisirt oxalsaures Ammonium nach einigen Stunden heraus, wenn das Coniin ammoniakhaltig war, und das Filtrat lässt noch mehr jenes Salzes fallen, wenn man es mit doppelt so viel officinellem Aetherweingeist verdünnt; reines Coniinoxalat löst sich in letzterem. — Wirkt Schwefelkohlenstoff in der (p. 42) angegebenen Art auf Ammoniak, so bildet sich Ammoniumsulfocyanat (Rhodanammonium); führt man denselben Versuch mit ammoniakfreiem Coniin aus, so erhält man kein Sulfocyanat. Methylconiin und Conydrin verhalten sich zu Reagentien wie das Coniin.

Da es weder für Coniin noch für Nicotin ein scharfes Reagens gibt und beide bei längerer Aufbewahrung sich stark verändern, wenn nicht Luftzutritt sorgfältig abgehalten wird, so könnte nur aus der Gesammtheit der folgenden Merkmale ein Schluss auf die Gegenwart von *Nicotin* gezogen werden.

Digitized by Google

§ 165.

Das *Nicotin* $N^2 C^{10} H^{14}$ unterscheidet sich hauptsächlich in folgenden Puncten vom Coniin. Das spec. Gew. beträgt 1,027 bei 15°, es siedet im Wasserstoffgas bei 247°, riecht und schmeckt eigenartig, doch einigermassen an Coniin erinnernd. Durch das Nicotin wird die Polarisationsebene nach links abgelenkt. Seine Dämpfe entzünden sich nicht bei der Annäherung einer Flamme. Mit Wasser ist das Nicotin in jedem Verhältnisse klar mischbar und wird daraus durch festes Natron oder Kali abgeschieden. Die wässerige Lösung wird durch Bromdampf und Chlorwasser nicht getrübt; Platinchlorid fällt aus Nicotinhydrochlorat schon in wässeriger Lösung die krystallinische Verbindung $N^2 C^{10} H^{14}, 2 H Cl + Pt Cl^4$. Nicotinlösungen geben mit Jodkalium-Jodquecksilber den nach kurzem krystallisirenden Niederschlag $N^2 C^{10} H^{14}, 2 H J + Hg J^2$. Nicotin mit 100 Th. Aether verdünnt und mit ätherischer Jodlösung versetzt, gibt sehr bald ansehnliche Krystalle in reichlicher Menge. — Aus weingeistiger Lösung von Zinkchlorid wird durch Nicotin in Weingeist ein Niederschlag erhalten, welcher nach der Auflösung in siedendem Weingeist (0,864), dem man etwas Salzsäure zugesetzt, beim Erkalten Krystalle

$$C^{10} H^{14} N^2 \cdot 2 H Cl + Zn Cl^2 + 4 O H^2$$

liefert, die in Aether und absolutem Alcohol fast unlöslich sind.

Wird Nicotin sehr vorsichtig unter guter Abkühlung in 25 Th. rauchender Salpetersäure eingetragen, so findet nachher bei 20° lebhafte Einwirkung statt und man erhält nach Beendigung derselben Krystalle, welche aus kochendem Wasser rein gewonnen werden können. Sie stellen eine Verbindung der *Nicotinsäure* $C^6 H^5 N O^2$ (Pyridincarbonsäure: $C^5 H^4 N.COOH$) dar, welche mit Silber ein Salz liefert, aus dem die Nicotinsäure mit Schwefelwasserstoff isolirt werden kann. Das Kaliumsalz derselben bildet sich, wenn 1 Th. Nicotin in 50 Th. Wasser gelöst allmählich mit 6 Th. Kaliumpermanganat in 200 Wasser gemischt wird. Der auf dem Wasserbade eingetrocknete Verdampfungsrückstand der Flüssigkeit gibt an heissen Weingeist das nicotinsaure Kalium ab, welches ebenfalls wieder in das Silbersalz verwandelt wird. Nicotinsäure ist leicht löslich in Alcohol und kochendem, nicht in kaltem Wasser und Aether; ihre Krystallnadeln schmelzen bei 225°.

Das Coniin liefert bei der Oxydation Buttersäure. Von einigem Werth sind ferner vergleichende Versuche mit titrirter

Digitized by Google

Salzsäure; vor einer derartigen alkalimetrischen Prüfung müsste das Alcaloïd durch längeres Erwärmen im Wasserstoffstrome bei ungefähr 150° von Wasser, Alcohol, Ammoniak befreit werden.

Geschichte. AUGUST LUDWIG GISEKE, Apotheker in Eisleben, destillirte 1827 alcoholisches Extract der Coniumfrüchte mit Magnesia, leitete die Dämpfe in verdünnte Schwefelsäure, dampfte ein, nahm das Coniinsulfat mit Weingeist auf und fand es sehr giftig. Den Saft des Coniumkrautes destillirte er mit Kalk; er nahm wahr, dass seine Präparate durch Jod gefällt werden und schloss aus seinen Versuchen auf die Gegenwart eines organischen Alkalis. GEIGER schied 1831 zuerst das Coniin ab, GERHARDT stellte 1849 dessen Zusammensetzung fest; WERTHEIM untersuchte es 1856 bis 1863 und entdeckte das Conydrin, Azoconydrin und Conylen, H. SCHIFF führte 1870 die Synthese des Paraconiins aus.

§ 166.
COFFEÏN.

Vorkommen. Die Guaranà, eine hauptsächlich aus den zerquetschten Samen der *Paullinia sorbilis* MARTIUS in Südamerica geformte Masse, enthält 1 bis 5 pC Coffeïn. Im Thee, den Blättern der *Camellia Thea* LINK (Thea chinensis L.), schwankt der Gehalt an Coffeïn von 1 bis $3{,}5$ pC je nach der Sorte. Im Caffee kommt es bis zu $2{,}12$ pC vor, die Blätter des Caffeebäumchens, *Coffea arabica* L. liefern bis $1\,^1/_4$ pC. Nur ungefähr 1 pC Coffeïn enthält durchschnittlich der Paraguay-Thee oder Maté, die Blätter und Zweigspitzen des *Ilex paraguayensis* ST. HILAIRE und mehrerer anderer verwandter Arten. Ausserdem ist das Coffeïn auch angetroffen worden in den sogenannten Gurunüssen oder Kolanüssen Centralafricas, den Samen von *Cola acuminata* R. BROWN, sowie in den Blättern der brasilianischen Nyctaginee *Neea theifera* ÖRSTED (Synonym *Pisonia Capparosa* NETTO) und, wie es scheint, auch in dem sogenannten Capthee oder Buschthee, *Cyclopia genistoïdes* VENTENAT, Familie der Leguminosen.

Darstellung. In den genannten Samen und Blättern ist das Coffeïn von Gerbstoffen begleitet, wenn nicht damit verbunden; um das Coffeïn abscheiden zu können, werden dieselben durch Blei beseitigt.

Das billigste Rohmaterial, die Caffeeblätter, ist im Handel

Digitized by Google

nicht zu haben, so dass zur Gewinnung des Coffeïns der beim Sieben des Thees abfallende Staub benutzt wird. Man zieht ihn mit heissem Wasser aus, worin auch gerbsaures Coffeïn sehr leicht löslich ist, fällt mit Bleizuckerlösung in geringem Ueberschusse, macht das Filtrat mit Ammoniak schwach alkalisch und filtrirt wieder vom Niederschlage ab. Nachdem man sich überzeugt hat, dass auch auf Zusatz von Bleiessig kein Niederschlag mehr entsteht, concentrirt man die Flüssigkeit, schlägt den geringen Rest des Bleies mit Schwefelwasserstoff nieder und dampft die Flüssigkeit zur Krystallisation ein.

Wenn Theestaub durch Uebergiessen mit dem doppelten Gewichte kochenden Wassers aufgeschlossen und dann mit Chloroform ausgezogen wird, so geht das Coffeïn nebst Fett in letzteres über und lässt sich durch Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten. Der Gerbstoff bleibt in dem feuchten Thee zurück.

Aus gepulvertem Caffee, wie auch aus anderem Material, dem man etwas gelöschten Kalk zumischt, lässt sich durch warmen Weingeist von $0{,}864$ sp. G. das Coffeïn ebenfalls ausziehen. Die Flüssigkeit wird mit $^1/_6$ Wasser verdünnt der Destillation unterworfen, um den Alcohol wieder zu gewinnen, der Rückstand nach einem Tage filtrirt und zur Krystallisation gebracht. Da das Coffeïn sublimirbar ist, so kann man auch die concentrirten Auflösungen mit Magnesia oder Sand bei 110° eintrocknen und bei 200 bis 220° der Sublimation unterwerfen, wobei man das Coffeïn wasserfrei erhält. Handelt es sich um *quantitative Bestimmung* des Coffeïns, so wird ein in angedeuteter Weise dargestellter Auszug von ungefähr 10 g des Rohmaterials mit Bimsteinpulver bei 100° eingetrocknet und mit einer Mischung von 1 Th. Chloroform und 3 Th. Aether erschöpft, welche beim Verdunsten wasserfreies Coffeïn in genügender Reinheit zu hinterlassen pflegt, das man nöthigenfalls noch aus Aceton umkrystallisiren kann.

Zusammensetzung.

			aus Wasser krystallisirt	
8 C	96			
10 H	10			
4 N	56		194	$91{,}51$
2 O	32			
OH^2			18	$8{,}49$
$C^5H(CH^3)^3N^4O^2 + OH^2$			212	$100{,}00$

Bei 100° verliert das Coffeïn sein Krystallwasser; es enthält alsdann $28{,}86$ pC Stickstoff, weit mehr, als z. B. Chinin ($8{,}6$ pC), Strychnin ($8{,}38$), Eiweiss (16 bis 17 pC) und selbst das wasserfreie Asparagin ($21{,}2$ pC).

Digitized by Google

Eigenschaften. Das wasserhaltige Coffeïn bildet oft sehr lange biegsame Nadeln von $1{,}_{23}$ sp. G.; auch das sublimirte legt sich in Nadeln an. Es beginnt bei 180° zu sublimiren, schmilzt bei 228° bis 234° und siedet bei 384°, doch bei raschem Erhitzen grösserer Mengen nicht ohne Zersetzung; der Dampf ist geruchlos.

Wasserfreies Coffeïn erfordert zur Auflösung: 75 Theile Wasser bei 15°, 2 bei 70°, 520 absoluten Alcohol bei 15°; es ist noch weit weniger löslich in Schwefelkohlenstoff und Aether und erheischt selbst bei der Siedetemperatur über 200 Th. dieser beiden Flüssigkeiten. In krystallisirbarem Benzol ist es wenig löslich, ziemlich reichlich in warmem Petroleumäther, noch mehr in Aceton und in Chloroform, von welchem letztern schon 8 Th. bei 15° genügen, um 1 Th. Coffeïn zu lösen.

Die wässerige Lösung schmeckt schwach bitter, verändert Lakmuspapier nicht und wird durch Gerbsäure sehr reichlich gefällt; der Niederschlag löst sich beim Erwärmen rasch auf und ebenso im Ueberschusse von Gerbsäure. Die Auflösungen des Coffeïns drehen die Polarisationsebene nicht.

Mit starken Säuren geht das Coffeïn Verbindungen ein, ohne sie zu neutralisiren; beim Abdampfen oder bei Verdünnung derselben scheidet sich Coffeïn ab. Die Verbindung $C^8 H^{10} N^4 O^2 + H Cl$ krystallisirt sehr gut, verliert aber an der Luft Salzsäure, auch die Verbindung mit Eisessig krystallisirt. In concentrirter heisser Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid versetzt, gibt das Coffeïn beim Erkalten kleine Krystalle: $(C^8 H^{10} N^4 O^2 H Cl)^2 Pt Cl^4$. Sublimat und Coffeïn geben in kalt gesättigter wässeriger Lösung sehr haltbare Krystalle $C^8 H^{10} N^4 O^2 Hg Cl^2$ und in ähnlicher Weise entsteht die entsprechende Bromquecksilberverbindung. Ebenso liefert das Coffeïn auch mit Silbernitrat in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser und Weingeist leicht lösliche Krystalle $C^8 H^{10} N^4 O^2 Ag N O^3$.

Aus gesättigter, nicht aus verdünnter, wässeriger Coffeïnlösung wird durch Jodkalium-Jodquecksilber in concentrirter Lösung ein bald krystallisirender Niederschlag gefällt; Brom erzeugt einen gelbrothen Niederschlag, bei mehr Brom entsteht eine Lösung, aus welcher durch Ammoniak die Verbindung $C^8 H^9 Br N^4 O^2$ ausgeschieden wird.

Durch Picrinsäure, Jodwasser und Chlorwasser wird die wässerige Coffeïnlösung nicht verändert.

Der beim Eindampfen von Coffeïn mit Chlorwasser oder etwas concentrirter Salpetersäure bleibende gelbrothe Rückstand färbt sich beim Befeuchten mit wenig Ammoniak schön purpurn; Kalilauge oder überschüssiges Ammoniak bringen die Färbung

Digitized by Google

zum Verschwinden. Nimmt man zu jenem Versuche Bromwasser statt des Chlors, so entwickelt sich auf Zusatz von Ammoniak eine mehr violette Farbe. Ein allzu grosser Ueberschuss des Oxydationsmittels muss vermieden werden; ferner lässt man am besten in die warme Abdampfschale etwas starkes Ammoniak tropfenweise zu dem getrockneten Rückstande (Amalinsäure) treten.

Mit Hülfe dieser Reaction lässt sich das Coffeïn in einem einzigen Caffeeblatte oder Theeblatte nachweisen.

Prüfung. Durch concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure wird das Coffeïn in der Kälte nicht verändert. Salicin und manche Alcaloïde würden durch erstere roth gefärbt. Die hier in Betracht zu ziehenden Alcaloïde, auch Theobromin, würden sich in heissem Wasser nicht erheblich lösen und Salze von Alcaloïden würden durch Picrinsäure gefällt werden. Auch auf vollständige Flüchtigkeit ist das Coffeïn zu prüfen.

§ 167.

Derivate und Zersetzungsproducte. Durch Chlor oder Salpetersäure wird aus Coffeïn *Amalinsäure* (Tetramethylalloxantin) $C^8 (CH^3)^4 N^4 O^7 + O H^2$ gebildet, welche mit Alkalien violette oder rothe Färbungen gibt, auch die Haut roth färbt. Bei längerer Oxydation aber entsteht Cholestrophan (Dimethylparabansäure, Dimethyloxalylharnstoff, $C^3 (CH^3)^2 N^2 O^3$ oder $CO\begin{cases} N(CH^3) & CO \\ N(CH^3) & CO \end{cases}$, welches jene Farbenreactionen nicht mehr zu geben im Stande ist. Amalinsäure entsteht auch durch Oxydation des Theobromins.

Kocht man Coffeïn mit Barytwasser, so scheidet sich Baryumcarbonat ab und das mit Schwefelsäure gesättigte Filtrat liefert, nach dem Abdampfen mit Weingeist vermischt, grosse Krystalle von Coffeïdinsulfat:

$$\underset{\text{Coffeïn}}{C^8 H^{10} N^4 O^2} . Ba O^2 H^2 = C O^3 Ba . \underset{\text{Coffeïdin}}{C^7 H^{12} N^4 O}$$

Aus der Lösung des Sulfates lässt sich durch Digestion mit Baryumcarbonat das alcalische Coffeïdin freimachen und durch Abdampfen als zerfliessliche, amorphe, nicht destillirbare Masse gewinnen, welche sich reichlich in Wasser und Weingeist, nicht in Aether löst. Aus den Salzen wird es durch festes Kali in öliger Form Tropfen abgeschieden, die sich an die Oberfläche erheben.

Digitized by Google

Die Zersetzung des Coffeïns durch Baryt geht nur schwer vor sich und beschränkt sich keineswegs auf die Bildung von Coffeïdin; es treten auch unter andern Producten Ameisensäure, Methylamin, Ammoniak auf, und schliesslich zerfällt das Coffeïdin selbst weiter in Methylamin, Ameisensäure, Sarkosin (Methylglycocoll), CO^2 und NH^3. — $C^7H^{12}N^4O + 5OH^2$ geben:

$$CO^2 \cdot NH^3 \cdot 2NH^2(CH^3) \cdot CH^2O^2 \cdot C^3H^7NO^2$$
Methylamin Ameisensäure Sarkosin

Die Darstellung des Coffeïdins gelingt besser bei sechsstündigem Kochen des Coffeïns mit überschüssigem alcoholischem Kali:

$$C^8H^{10}N^4O^2 \cdot 2KOH = CO^3K^2 \cdot C^7H^{12}N^4O$$
Coffeïdin

Das Kalium wird durch genaue Sättigung mit Schwefelsäure und Zusatz von Alcohol beseitigt, worauf das angemessen concentrirte Filtrat Coffeïdinsulfat herauskrystallisiren lässt.

Im Guano findet sich bis gegen 1 pC eines farblosen amorphen Körpers, *Guanin*, welches in spärlicher Menge auch in andern thierischen Excrementen und in Organen der Thiere getroffen wird. Durch salpetrige Säure wird es in *Xanthin*, einen im Thierreiche, unter anderem auch im Harne, in sehr kleinen Mengen ebenfalls verbreiteten Körper übergeführt:

$$C^5H^4N^4O(NH) \cdot NO^2H = OH^2 \cdot 2N \cdot C^5H^4N^4O^2$$
Guanin Xanthin

Das Xanthin enthält ein Atom Sauerstoff an Stelle der Imidgruppe des Guanins. Treten in das Xanthin 2 Mol. Methyl für 2 H ein, so entsteht das im Cacao vorhandene *Theobromin* oder Dimethylxanthin:

$$C^7H^8N^4O^2 = C^5H^2(CH^3)^2N^4O^2$$

Nach längerem Kochen von Theobromin mit Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung setzen sich Krystallkörner von Theobrominsilber ab:

$$C^7H^8N^4O^2 \cdot NH^3 \cdot NO^3Ag = NH^3, NO^3H \cdot C^7H^7AgN^4O^2$$
Theobrominsilber

Letztere gehen bei 100° mit Jodmethyl in Coffeïn über:

$$C^7H^7AgN^4O^2 \cdot CH^3J = AgJ \cdot C^7H^7(CH^3)N^4O^2$$
Coffeïn

Das Coffeïn erscheint hiernach als Methyltheobromin oder Trimethylxanthin: $C^5H(CH^3)^3N^4O^2$. Im Thee scheint nach

Digitized by Google

einer allerdings nur vereinzelten Beobachtung neben Coffeïn eine geringe Menge Theobromin vorzukommen.

Geschichte. RUNGE in Oranienburg stellte 1820 zuerst das Coffeïn aus Caffee rein dar und beinahe gleichzeitig (1821) wurde es auch ohne Kenntniss der RUNGE'schen Arbeit von ROBIQUET einerseits und PELLETIER und CAVENTOU anderseits erhalten. OUDRY stellte 1827 *„Theïn"* aus Thee dar; MULDER bewies 1837 dessen Identität mit dem Coffeïn und ebenso, unabhängig von demselben, 1838 auch CARL JOBST.

Inzwischen hatte auch TH. MARTIUS 1826 aus der Guaranà das „Guaranin" abgeschieden, welches BERTHEMOT und DECHASTELUS 1840 ebenfalls als Coffeïn erkannten. 1843 wurde dasselbe ferner durch STENHOUSE im Maté, 1865 durch ATTFIELD in der Cola-Nuss nachgewiesen.

STRECKER führte 1861 das Theobromin in Coffeïn über.

§ 169. AETHERISCHES THIERÖL. — OLEUM ANIMALE AETHEREUM.

Darstellung. Lederabfälle enthalten bis 6, Wolle und Haare bis 10, Horn, Knorpel und Eiweisskörper bis 18 pC Stickstoff, welcher bei der trockenen Destillation aller dieser Thierstoffe, neben zahlreichen andern Producten, in Gestalt von Ammoniumcarbonat und organischen Basen entweicht. Letzere sind namentlich enthalten in dem dickflüssigen übelriechenden Theer, *Oleum animale foetidum.* In frühern Zeiten wurden die genannten thierischen Abfälle hauptsächlich auf Ammoniaksalze verarbeitet, welche heutzutage aus andern Quellen (siehe bei Ammoniak § 169) stammen, so dass gegenwärtig die Verkohlung jener Stoffe nur noch nebenbei in Verbindung mit der Fabrication von Phosphor, Ferrocyankalium und Thierkohle betrieben wird. Das stinkende Thieröl findet auch nur noch eine äusserst beschränkte Anwendung in der Veterinärpraxis.

Wird dieser Theer für sich im Sandbade bei mässiger Hitze der Destillation unterworfen, so gehen 30 bis 40 pC dünnflüssigen Öles von unangenehmem Geruche und brennendem Geschmacke über, welches aufgefangen wird, so lange es nur wenig gefärbt auftritt; im Retortenhalse legt sich Ammoniumcarbonat an.

Das Thieröl wurde ursprünglich für sich sehr oft wiederholter Rectification unterworfen und erst als richtig beschaffen erklärt, wenn es sich ohne schwarzen Rückstand destilliren liess. Jetzt schreibt Pharmacopoea Germanica z. B. vor, dieses

Digitized by Google

rohe Öl mit der vierfachen Menge Wasser der Destillation zu unterwerfen und das Product so lange zu sammeln, als es farblos oder doch nur blass gelblich übergeht. Es wird dann vom Wasser abgehoben, durch Schütteln mit einigen Stückchen Chlorcalcium vollkommen entwässert und ohne Verzug in kleine Glasröhrchen vertheilt, welche in lange Spitzen ausgezogen und zugeschmolzen sind. In dieser Art kann das Öl selbst im vollen Tageslichte beliebig lange aufbewahrt werden, ohne sich zu verändern; bei Bedarf lässt sich leicht die Spitze eines Gläschens abbrechen. Auf andere Weise ist es nicht möglich, die rasche Färbung und Verdickung des Präparates aufzuhalten.

Eigenschaften. Das specifische Gewicht dieses Präparates beträgt $0{,}755$ bis $0{,}820$; sein Geruch ist sehr eigenthümlich durchdringend und viel weniger unangenehm als der des Theeres, aus dem es bereitet wird. Bei oft wiederholter Rectification nimmt es mehr und mehr einen gewürzhaften Geruch an. Es lässt sich entzünden und mischt sich in allen Verhältnissen mit Aether und Alcohol. Lakmuspapier wird durch dieses DIPPEL'sche oder ätherische Thieröl mehr oder weniger, oft nur schwach gebläut. Es ist ein Gemenge nicht näher gekannter Kohlenwasserstoffe mit sehr untergeordneten Mengen bei gewöhnlicher Temperatur flüssiger basischer Körper, wahrscheinlich aus der Classe der nicht aromatischen Verbindungen, wie etwa das aus dem Theer der Knochen abgeschiedene *Petinin* $C^4H^{11}N$, das vielleicht mit Isobutylamin $N\begin{cases}H\\H\\C^4H^9\end{cases} = (CH^3)^2.CH.CH^2.NH^2$ identisch ist. Da es schon bei $70{,}5°$ siedet und mit Wasser unbegrenzt mischbar ist, so wird es im gewaschenen DIPPEL'schen Öle ebenso wenig reichlich vorhanden sein als Ammoniak oder Ammoniumcarbonat. Auch die übrigen im thierischen Theer beobachteten Basen müssen grösstentheils in das Wasser übergehen und auch wohl darin zurückbleiben, wenn das Präparat mit Wasser behandelt wird. Wenn man das rohe Öl mit schwefelsäurehaltigem Wasser schüttelt, bis es neutral geworden ist, die wässerige Lösung in gelindester Wärme eindampfen lässt und mit Alcohol auszieht, so bleibt nach dem Verdunsten des letztern ein an Alcaloïden reicher Rückstand. Seine wässerige Lösung wird durch die Reagentien gefällt, welche geeignet sind, organische Basen niederzuschlagen. Auch Quecksilberchlorid fällt einen Theil der fraglichen Alcaloïde; das von Quecksilber befreite Filtrat gibt immer noch starke Niederschläge mit Jod in Jodkalium, Jodkaliumquecksilber und Gerbsäure.

Digitized by Google

Die hier in Betracht kommenden Basen gehören grösstentheils der Reihe $C^n H^{2n-5} N$ an, deren erstes Glied, das *Pyridin* $C^5 H^5 N$, das nächstfolgende das *Picolin* oder methylirte Pyridin $C^5 H^4 (C H^3) N$ ist. Die Pyridinbasen kommen auch in Steinkohlentheer vor und können ferner durch trockene Destillation von Alcaloïden, dargestellt werden; sie sieden bei höherer Temperatur als das Wasser und sind sämmtlich Nitrilbasen (§ 136). Sofern bei der Anwendung des DIPPEL-schen Öles diese physiologisch ziemlich wirksamen Basen in Betracht kämen, müsste bei der Darstellung desselben nicht Wasser benutzt werden, indem dasselbe gerade diese Basen wegnimmt.

Die *Chinolinbasen* von der allgemeinen Formel $C^n H^{2n-11} N$, welche bei der trockenen Destillation der Chinaalcaloïde auftreten, sind im Thiertheer noch nicht aufgefunden worden; sie wirken stärker als die Pyridinbasen.

Die Vorschriften zur Darstellung des Präparates müssten bestimmt darauf ausgehen, entweder ein von Alcaloïden freies Öl zu erzielen, oder aber im Gegentheil, dieselben möglichst darin zu erhalten. Gegenwärtig blelbt nichts anderes übrig, als die vorgeschriebene Methode zu befolgen, welche es dem Zufall überlässt, ob das Öl mehr oder weniger alkalisch ausfällt.

Das *Pyrrol* $C^4 H^3 (N H) H$, eine nicht alkalische, in Wasser unlösliche, ätherartig riechende Flüssigkeit von 1,077 sp. G., bei 133° siedend, ist ein Bestandtheil des Knochentheeres und wird auch durch trockene Destillation des schleimsauren Ammoniums erhalten. Das anfangs farblose Pyrrol wird an der Luft bald braun; sein Dampf färbt einen mit Salzsäure angefeuchteten Fichtenspan schön roth. Dieses ist auch der Fall, wenn ein solcher Span über dem DIPPEL'schen Öle verweilt; nach dem Trocknen bietet er im zurückgeworfenen Lichte grünen Schimmer dar, auch Papier, das man mit frisch rectificirtem farblosem Thieröle tränkt, wird beim Trocknen braunroth.

Es ist daher wohl anzunehmen, dass in dem officinellen Präparate Pyrrol vorhanden ist, obwohl sicherlich nur in sehr geringer Menge, da das Thieröl bei der Rectification erst volle 30° höher zu sieden beginnt, als der Siedepunkt des Pyrrols 133°. Die Hauptmenge des Thieröls geht zwischen 167 und 175° über, ohne dass sich ein bestimmter Siedepunkt einhalten liesse. Die zwischen diesen Temperaturen übergegangene Portion des Öles zeigt bei 9° ein spec. Gew. von 0,8884, ist

Digitized by Google

farblos, aber schön bläulich fluorescirend. In Wasser, Säuren und Aetzlauge ist dieses Öl nicht löslich; besitzt es noch alcalische Reaction, so lässt sich ihm dieselbe durch Schütteln mit wenig verdünnter Schwefelsäure leicht entziehen. Blankes Natrium bleibt in dem Öle unverändert, wenn man es vorher durch Chlorcalcium entwässert hatte. In der Wärme dehnt sich dieses rectificirte Thieröl auffallend stark aus; bei freiwilligem Verdunsten im Dunkeln bleibt in der Schale ein schmieriger rothbrauner Rückstand von Tabaksgeruch. Das Öl riecht und schmeckt gewürzhaft, der Geruch erinnert an Nitrobenzol und zugleich an Tabak. Durch concentrirte Schwefelsäure, womit man es allmählich durch Schütteln mischt, wird es nur schwach gelblich gefärbt, die Säure selbst aber dunkelbraun. Rauchende Salpetersäure greift das Öl in der Kälte wenig an; Säure und Öl färben sich grün und trennen sich nach dem Schütteln wieder. Durch Brom wird das Öl grün. Erwärmt man es mit mässig verdünnter Salpetersäure, etwa 1,2 spec. Gew. so entwickelt sich ein sehr aromatischer, süsslicher, fast zimmtartiger Geruch, welcher den Kopf sehr stark einnimmt.

Ueber 208° bis 210° erhält man bei der Rectification des mit Natrium behandelten Öles nur noch stark gefärbte Destillate; der Rückstand in der Retorte gibt nun mit Aetzlauge eine klare grüne Lösung, welche beim Uebersättigen mit Säuren rothe Farbe annimmt und nach Phenol riechende Tropfen abscheidet.

Prüfung. Die Bestandtheile dieses Präparates sind so wenig gekannt und so veränderlich (wenn dasselbe nicht in zugeschmolzenen Röhren aufbewahrt wird) dass von einer Untersuchung desselben zum Zwecke der Prüfung kaum die Rede sein kann. Es ist daher unumgänglich nöthig, es bei Bedarf selbst darzustellen und sogar dann wird nicht immer ein gleiches Öl erhalten werden, da das Rohmaterial, der thierische Theer, nichts weniger als immer gleichartig in den Handel gebracht wird.

Farblosigkeit kann von dem flüchtigen Thieröle nicht verlangt werden, sondern nur eine nicht mehr als hellgelbliche Färbung. Ueber Natrium rectificirtes vollkommen farbloses Öl kann fast gar nicht in Röhren eingeschlossen werden, ohne sich zu färben.

Geschichte. In der mittelalterlichen Pharmacie wurden eine Menge verschiedener Substanzen der trockenen Destillation unterworfen und die nicht wässerigen flüssigen Producte als

Digitized by Google

Ole bezeichnet. So destillirte man auch die Hirschgeweihe, deren Theer, *Oleum cornu cervi*, zu Anfang des XVII. Jahrhunderts besonders durch TURQUET DE MAYERNE, dann auch um 1640 durch VAN HELMONT und GLAUBER zu medicinischer Anwendung empfohlen und zur Darstellung von Ammoniumcarbonat benutzt wurde. DIPPEL, ein herumziehender Mediciner, unterwarf zu Anfang des XVIII. Jahrhunderts das rohe Thieröl der Rectification und stellte durch zwanzigmalige bis dreissigmalige Rectification das nach ihm benannte obige Präparat dar. Er nahm Anfangs Hirschblut dazu (siehe auch § 212), später aber beliebige andere thierische Stoffe.

Gedruckt bei JULIUS SITTENFELD in Berlin W.

Digitized by Google

geweihe.
I. Jahr-
in auch
inischer
ionium-
diciner,
Thierä
reissig-
rat dar.
später

Digitized by Google

Digitized by Google

UNIVERSITY OF MICHIGAN
3 9015 06654 2583

Digitized by Google

Digitized by Google